

## 화학습식공정법을 이용한 용액 농도 및 시간에 따른 ZnS 완충층 특성에 대한 분석

손경태<sup>1</sup>, 김종완<sup>2</sup>, 김민영<sup>1</sup>, 신준철<sup>3</sup>, 조성희<sup>3</sup>, 임동건<sup>1,3,a</sup>

<sup>1</sup> 한국교통대학교 전자공학과

<sup>2</sup> (주)맥사이언스

<sup>3</sup> 한국교통대학교 정보기술융합학과

### Properties of the ZnS Thin Film Buffer Layer by Chemical Bath Deposition Process with Different Solution Concentrations and Deposition Time

Kyeongtae Son<sup>1</sup>, Jongwan Kim<sup>2</sup>, Minyoung Kim<sup>1</sup>, Junchul Shin<sup>3</sup>, Sunghee Jo<sup>3</sup>,  
and Donggun Lim<sup>1,3,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

<sup>2</sup> McScience Inc., Suwon 443-702, Korea

<sup>3</sup> Department of IT Convergence, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received February 17, 2014; Revised March 25, 2014; Accepted March 28, 2014)

**Abstract:** In this study, chemical bath deposition method was used to grow Zinc sulfide(ZnS) thin films from  $\text{NH}_3/\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{ZnSO}_4$  solutions at 90°C. ZnS thin films have been prepared onto ITO glass. The concentrations of  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{NH}_3$  were varied while the concentration of Thiourea was fixed in 0.52 M. Structural, optical, electrical characteristic of ZnS thin films were measured. The physical and optical properties of different ZnS thin films were influenced severely by the concentration of the two reacting chemicals. The optimal concentration of  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{NH}_3$  was 0.085 M and 1.6 M, respectively.

**Keywords:** Cd-free buffer layers, Zinc sulfide, ITO, Chemical bath deposition

#### 1. 서 론

CIGS 박막태양전지의 흡수 층 (absorber layer)으로 사용되는 p-형 반도체인 CIGS 박막과 전면전극층

(window layer)으로 사용되는 n-형 반도체인 ZnO 박막으로 p-n 접합을 형성한다. 하지만 두 물질은 격자상수와 에너지 밴드갭의 차이가 크기 때문에 두 물질 사이에 격자상수와 에너지밴드갭 차이를 완화를 시켜 줄 완충층 (buffer layer)이 필요하다. 완충층의 역할로는 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>와 pn접합을 형성하고, 전도대역의 불연속성을 개선하며, 투명전극과 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 박막 전계의 shunt를 방지시킨다 [1]. 이러한 완충층의 성장 방법으로 화학습식증착법 (chemical bath deposition)

a Corresponding author; [dglim@ut.ac.kr](mailto:dglim@ut.ac.kr)

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.  
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.

은 용액 내에 적정량의 이온을 해리시켜, 용액의 온도를 조절하여 각 이온농도의 곱이 용액의 용해도보다 큰 경우에 석출되는 성질을 이용하여 박막을 증착하는 방법이다. 건식공정보다 변환효율이 우수하여 완충층 증착에 가장 널리 사용된다 [2,3]. 완충층으로 가장 널리 사용되어지고 있는 박막은 CdS 박막이다. CdS는 일반적으로 화학습식공정법을 사용하여 50 nm의 두께로 성장시키고, 에너지 밴드갭은 광투과율 약 550 nm 파장영역에 해당되는 2.46 eV의 값을 가진다 [4,5]. 하지만 Cd의 심각한 독성과 낮은 에너지 밴드갭으로 인하여 CIGS층에서의 광흡수율을 줄여, CdS를 대체할 새로운 완충층의 개발에 연구를 박차고 있다 [6]. CdS 박막을 대체하기 위한 물질들로 ZnS, ZnSe, Zn(Se,OH), Zn(O,OH), Zn(O,OH), Sn(S,O)<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, In(OH,S), In(OH,S) 등의 Cd-free 완충층 물질이 연구되고 있다. 이 중 ZnS (zinc sulfide)는 높은 광투과율과 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>층과 계면에서 좋은 접합을 형성하며 친환경적이므로 CdS의 대체물질로 각광받고 있다 [7]. ZnS는 3.74 eV의 에너지 밴드갭을 가지고 있기 때문에 CdS를 사용했을 때보다 더 넓은 에너지 영역에서 생성된 광자를 p-n 접합경계 영역으로 통과시킬 수 있다. 하지만 ZnS 박막을 적용한 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 태양전지는 CdS 박막보다 변환효율이 낮은 것으로 많은 연구를 통해 알려져 있으며, 변환효율을 높이기 위한 연구가 활발히 진행 중이다 [8].

본 연구에서는 반응물질인 황산아연과 촉매로 사용되는 암모니아 수용액 (28%)의 농도를 변화하여 수조에서 ZnS 박막을 성장시키고, 성장한 박막의 특성을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

화학습식공정법에 의한 ZnS 박막을 성장시킬 기판으로 2.5 × 2.5 cm<sup>2</sup>의 크기로 절단한 ITO (indium tin oxide)가 증착된 유리 기판을 사용하였다. 초음파 세척기에 아세톤, 메틸 알코올, 초순수를 사용하여 10분씩 세척한 후 질소가스로 건조하였다. Zn 전구체로는 황산아연과 S의 전구체로는 티오요소, 촉매로는 암모니아 수용액 (28%)을 사용하였다.

ZnS 박막을 성장시키기 위해 비이커에 일정량의 초순수와 각 시약의 실제 사용량을 준비하고, 물질이 녹을 때까지 교반하여 필요한 양의 솔루션을 제조하였다. ZnS 박막의 빠른 성장을 위해 용액의 온도를

**Table 1.** Manufacturing conditions by change of ZnSO<sub>4</sub> concentration of ZnS thin film.

Parameter	Conditions
Zn source (ZnSO <sub>4</sub> )	0.055 M ~ 0.1 M
S source (Thiourea)	0.52 M
Complexing agent (NH <sub>4</sub> OH)	1.6 M
Dipping Time	60 min
Deposition Temperature	90°C

**Table 2.** Manufacturing conditions by change of ammonia aqueous solution concentration of ZnS thin film.

Parameter	Conditions
Zn source (ZnSO <sub>4</sub> )	0.085 M
S source (Thiourea)	0.52 M
Complexing agent (NH <sub>4</sub> OH)	1.2 M ~ 2.4 M
Dipping Time	60 min
Deposition Temperature	90°C

**Table 3.** Manufacturing conditions by change of deposition time of ZnS thin film.

Parameter	Conditions
Zn source (ZnSO <sub>4</sub> )	0.085 M
S source (Thiourea)	0.52 M
Complexing agent (NH <sub>4</sub> OH)	1.6 M
Dipping Time	30 min ~ 60 min
Deposition Temperature	90°C

90°C로 고정하였다. 세 가지 솔루션을 혼합하여 용액의 온도가 90°C가 되면 기판을 혼합용액에 넣어준다. 공정시간은 혼합용액에 기판을 담근 시간부터 측정하였다. 공정시간이 지나면 기판을 혼합용액으로부터 분리하고 기판에 붙은 용액의 침전물을 제거하기 위해 초음파세척기로 암모니아 수용액과 초순수를 혼합한 용액에서 10분 간 세척을 한 후, 다시 초순수물에서 10분 간 세척을 해준다. 그 후 질소가스를 이용해 건조를 하고 건조기를 이용하여 140°C에서 20분 간 건조를 실시하였다.

ZnS 박막은 표 1과 표 2에 제조 조건으로 각각 황산

아연과 암모니아 수용액 용액농도 변화에 따른 증착을 하였고, 최적화된 각각의 용액농도 조건으로 증착시간에 따른 제조 조건을 표 3에 나타내었다. ZnS 박막의 미세구조와 결정립 크기는 FE-SEM (field-emission scanning electron microscope)으로 관찰하였다. ZnS 박막의 조성은 FE-SEM에 설치된 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 조사하였다. 파장에 따른 박막의 광투과율은 UV/VIS spectrometer를 이용하여 측정하였으며, 가시광선 영역 300 ~ 800 nm에서 평균 광투과율을 나타내었다. ZnS 박막의 비저항 특성은 vander pauw method를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 황산아연 농도 변화에 따른 ZnS 박막 특성

티오요소 농도 0.52 M과 암모니아 수용액의 농도 1.6 M로 고정하고 황산아연의 농도를 0.055 M, 0.07 M, 0.085 M, 0.1 M로 변화하여 ZnS 박막을 성장하였다.

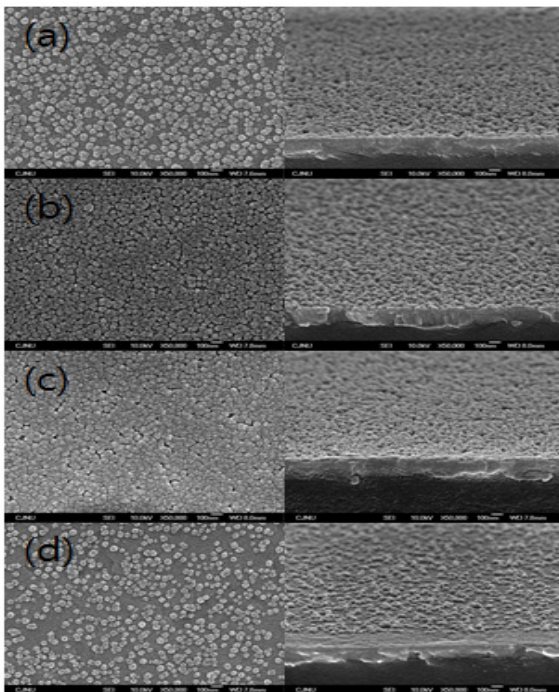


Fig. 1. Surface and tilt FE-SEM image of ZnS film grown with the ZnSO<sub>4</sub> molarity. (a) 0.055 M, (b) 0.07 M, (c) 0.085 M, and (d) 0.1 M.

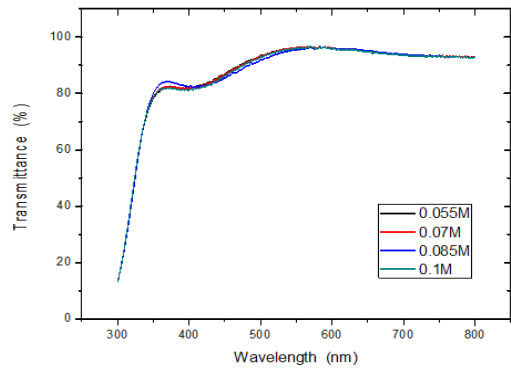


Fig. 2. The transmittance of ZnS film with ZnSO<sub>4</sub> molarity.

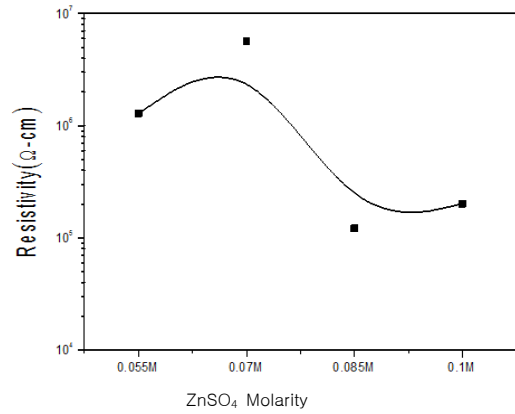


Fig. 3. The resistivity of ZnS film with ZnSO<sub>4</sub> molarity.

Table 4. Variation of atomic% of Zn and S in ZnS thin films with ZnSO<sub>4</sub> molarity.

Element	Zn	S	O
0.07 M	6.57	3.04	90.39
0.085 M	7.45	3.22	89.34
0.1 M	6.84	2.57	90.89

그림 1은 황산아연 농도 변화에 따른 ZnS 박막의 미세구조를 FE-SEM 분석을 통해 보여준다. 황산아연 농도 0.085 M 이하에서는 황산아연의 농도가 증가할수록 박막의 균일도가 증가하는 경향을 보였고, 0.085 M 이상에서는 균일도가 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 이는 황산아연 0.085 M 이하의 농도에서는 황산아연의 농도가 증가할수록 적정량의 Zn : S 농도비에 가까워져 ZnS 박막의 균일도가 증가된 것으로 판단된다. 황산아연 0.085 M 이상의 농도에서는 황산

아연의 농도가 증가할수록 상대적으로 티오요소 농도가 낮아지기 때문에 ZnS 박막 성장이 어려워진 것이라 판단된다. 이러한 황산아연과 티오요소의 농도비가 ZnS 박막의 성장 과정에서 균일하고 조밀한 표면 형성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

그림 2는 황산아연 농도 변화에 따른 광투과율을 나타내었다. 투과율 350 nm ~ 400 nm 파장영역인 흡수단에서 산화아연 0.085 M에서 가장 높은 값을 보여주었고, 0.055 M, 0.07 M, 0.1 M에서는 별다른 차이가 없는 것을 확인하였다. 이는 ZnS 박막의 구조적 특성에서 황산아연 농도 0.085 M에서 박막의 미세구조가 균일하고 조밀하게 형성되어 좋은 영향을 주었다고 생각된다.

그림 3은 황산아연 농도 변화에 따른 비저항을 보여준다. 황산아연 농도 0.085 M에서 가장 낮은 비저항을 확인할 수 있다. ZnS 박막의 구조적, 광학적 특성에서 확인할 수 있듯이 황산아연 농도 0.085 M에서 ZnS 박막의 결정성 향상으로 인해 비저항이 감소되었다고 판단된다.

표 4는 황산아연 농도 변화에 따른 EDS 분석 결과이다. 황산아연 농도 0.055 M에서는 ZnS의 조성을 EDS 결과를 확인할 수 없었으며, 황산아연 0.085 M에서는 가장 높은 Zn 7.45 at.%와 S 3.22 at.% 성분을 측정하였다. 0.07 M과 0.1 M에서는 별다른 차이가 없는 조성 성분이 측정되었다. 가장 높은 조성을 얻은 0.085 M에서 균일하고 조밀한 미세구조와 함께 낮은 비저항을 얻었다고 판단된다.

### 3.2 암모니아 수용액 농도 변화에 따른 ZnS 박막 특성

티오요소의 농도를 0.52 M과 황산아연의 농도를 0.085 M로 고정하고 암모니아 수용액의 농도를 1.2 M, 1.6 M, 2 M, 2.4 M로 변화하여 ZnS 박막 증착하였다.

그림 4는 암모니아 수용액 농도 변화에 따른 ZnS 박막의 미세구조를 SEM 분석 통해 보여준다. 암모니아 수용액의 농도가 낮으면  $Zn^{2+}$  자유이온의 농도가 증가하여 cluster by cluster 방식의 진행을 저하시켜 ZnS 박막의 성장이 나빠지며, 암모니아 수용액의 농도가 높으면 Zn 착이온이 잘 해리되지 않아 ion by ion과 cluster by cluster 방식을 모두 저하시켜 ZnS 박막의 성장이 나빠진다. 따라서 적정량의 암모니아 수용액을 첨가시켜야 균일한 ZnS 박막을 성장시킬 수 있다. 암모니아 수용액 1.6 M 농도에서 ZnS 박막

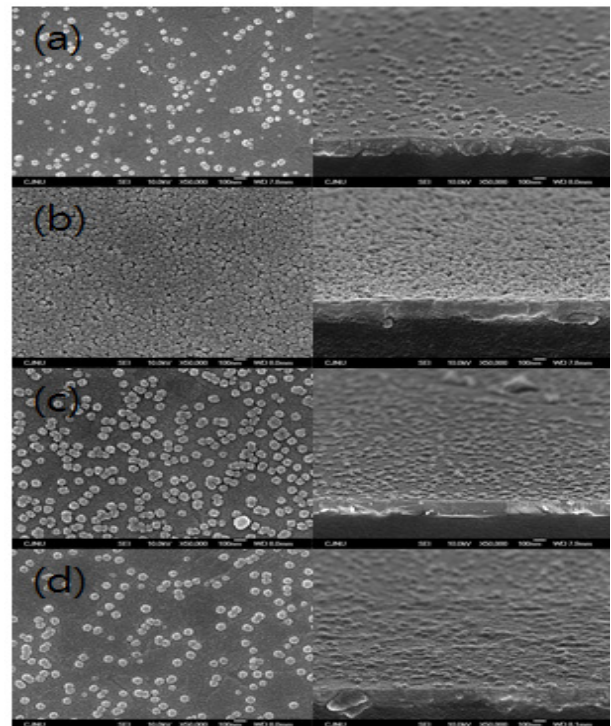


Fig. 4. Surface and tilt FE-SEM image of ZnS film grown with the ammonia solutions molarity. (a) 1.2 M, (b) 1.6 M, (c) 2 M, and (d) 2.4 M.

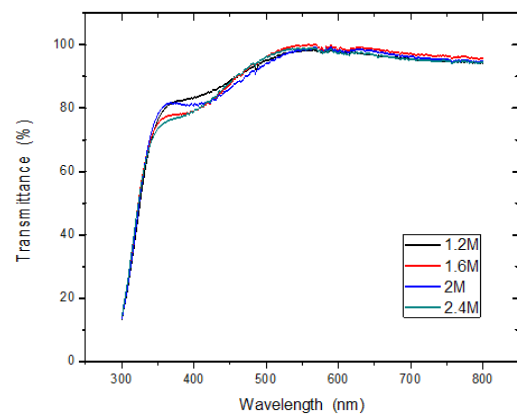


Fig. 5. The transmittance of ZnS film with ammonia solutions molarity.

의 균일한 표면을 형성하였다. 1.2 M에서는 입자 크기가 30 nm ~ 60 nm로 불규칙하였다. 2 M과 2.4 M에서는 농도가 증가할수록 ZnS 박막의 균일도가 급격하게 감소하는 경향을 보였다.

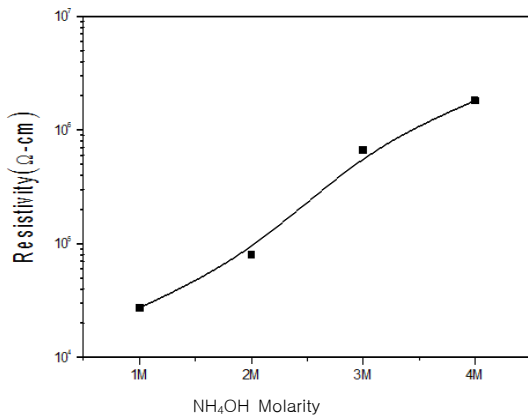


Fig. 6. The resistivity of ZnS film with ammonia solutions molarity.

Table 5. Variation of atomic% of Zn and S in ZnS thin films with ammonia solutions molarity.

Element	Zn	S	O
1.6 M	7.22	3.30	89.48
2 M	6.07	3.04	90.89
2.4 M	3.51	2.43	94.06

그림 5는 암모니아 수용액 농도 변화에 따른 광투과율을 나타내었다. 황산아연 농도 변화 실험과 마찬가지로 350 nm ~ 550 nm 파장영역의 흡수단에서 차이가 보였으며 암모니아 수용액의 농도가 1.2 M 일 때는 ZnS 박막의 결정성이 영성하여 ITO 기판과 거의 유사한 투과율을 나타냈다.

그림 6은 암모니아 수용액 농도 변화에 따른 비저항을 나타낸다. 암모니아 수용액의 농도가 증가할수록 비저항이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 암모니아 수용액 1.2 M에서 FE-SEM으로도 확인되지 않는 작은 ZnS의 입자들로 ZnS 박막이 형성되어 가장 낮은 비저항을 보인 것으로 판단된다. 암모니아 수용액 농도의 구조적 특성에서 확인할 수 있듯이, 암모니아 수용액의 농도가 1.6 M일 때 가장 균일한 ZnS 박막이 형성되고, 농도가 증가할수록 ZnS 박막의 균일도가 감소되어 비저항 감소되었다고 판단된다.

표 5는 암모니아 수용액 농도 변화에 따른 EDS 분석 결과이다. 암모니아 수용액 1.2 M에서는 EDS 결과를 확인할 수 없었다. 암모니아 수용액 1.6 M에서 가장 높은 Zn 7.22 at.%와 S 3.30 at.% 성분을 측정하였다. 암모니아 수용액 농도가 증가할수록 Zn, S

성분이 감소하였다. 이는 암모니아 수용액이 증가할수록 Zn 착이온이 잘 해리되지 않아 ion by ion과 cluster by cluster 방식을 모두 저하시켜 ZnS 박막 성장을 지연시켰다고 판단된다.

### 3.3 증착시간에 따른 ZnS 박막 특성

ZnS 박막의 황산아연과 암모니아 수용액의 농도를 최적화했다는 조건으로 증착시간에 따른 제조 조건을 표 3에 나타내듯이 황산아연 농도 0.085 M, 티오요소 농도 0.52 M, 암모니아 수용액 1.6 M, 반응 온도 90°C로 고정하고, ZnS 박막을 30분, 40분, 50분, 60분까지 증착시간을 변화시켜 ZnS 박막을 제조하였다.

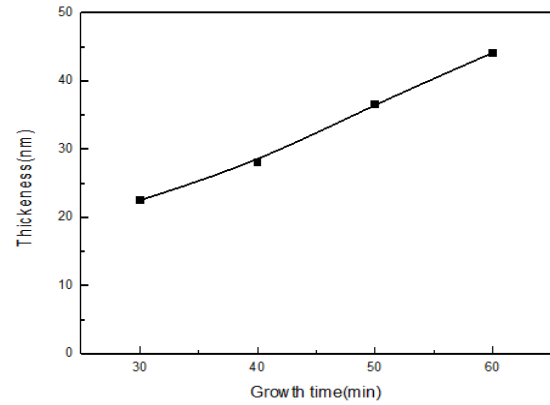


Fig. 7. Thickness of ZnS films with deposition time.

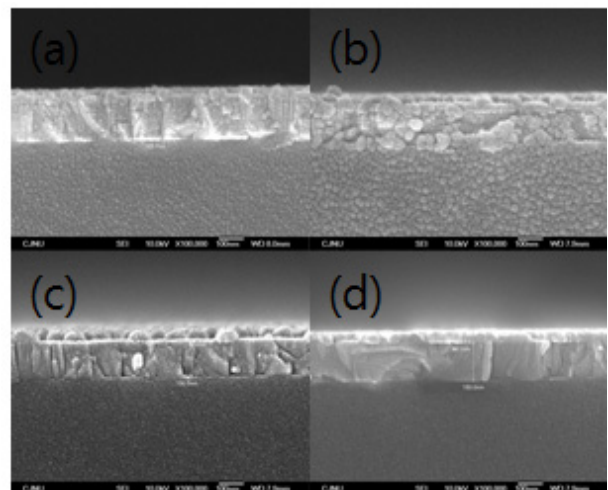


Fig. 8. Cross-sectional images of ZnS films with deposition time. (a) 30 min, (b) 40 min, (c) 50 min, and (d) 60 min.

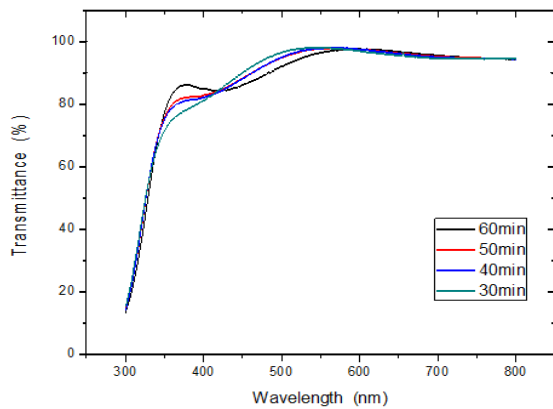


Fig. 9. Transmittance of ZnS film with deposition time.

그림 7과 그림 8은 공정시간에 따른 ZnS 박막의 성장률과 미세구조를 FE-SEM 분석으로 통해 보여 준다. ZnS 박막은 약 7.4 Å/min로 박막이 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 9는 증착시간 변화에 따른 가시광선영역 300 nm ~ 800 nm에서의 광투과율을 나타내고 있다. 얇은 ZnS 박막으로 인해 평균 투과율은 86 ~ 88%로 비슷하지만, 투과율 350 nm ~ 400 nm 파장영역인 흡수단에서 증착시간 60분에서 가장 높은 값을 확인하였다. 이는 일반적으로 증착시간이 증가할수록 박막의 두께가 두꺼워지며 결정성이 향상된다. 이로 인해 단파장영역에서 가장 높고, 450 nm ~ 600 nm 파장영역에서 감소되어지는 특성을 보여준다.

이 연구에서 최적화된 황산아연과 암모니아 수용액 농도와 증착시간을 통하여 균일하고 조밀한 ZnS 박막을 성장을 하였다. 이러한 ZnS 박막은 CIGS 층과 좋은 접합을 형성하여 결함을 감소시켜 CIGS 태양전지의 성능을 개선시킬 수 있을 거라고 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 화학습식공정을 이용한 ZnS 박막에 황산아연과 암모니아 수용액 농도와 각 최적화된 용액농도에서 증착시간을 가변하여 증착된 ZnS 박막의 구조적, 광학적, 조성, 전기적 특성에 대하여 연구하였다.

티오요소 0.52 M로 고정하고 황산아연의 농도를 가변하여 황산아연 농도 0.085 M에서 가장 균일하고

조밀한 박막을 확인하였다. 또한, Zn at.% 성분이 증가할수록 비저항이 낮아지는 것으로 보아 결정성이 향상되었다고 판단된다. 이로 인해 투과율은 단파장영역에서 가장 높아진 것을 확인할 수 있었다. 또한, 황산아연 0.085 M과 티오요소 0.52 M 고정하여 암모니아 수용액 농도를 가변하여 암모니아 수용액 농도 1.6 M에서 가장 균일하고 조밀한 박막을 확인하였다. 마찬가지로 Zn at.% 성분이 증가할수록 비저항이 낮아지는 것으로 보아 결정성 향상과 밀접하다는 것을 확인할 수 있었다.

그러므로 황산아연 0.085 M, 티오요소 0.52 M, 암모니아 수용액 1.6 M에서 가장 균일하고 비저항이 낮은 ZnS 박막을 증착할 수 있었다. 최적화된 황산아연 0.085 M과 암모니아 수용액 1.6 M을 고정하고 증착시간을 가변하여 증착시간이 길어질수록 ZnS 박막의 두께가 두꺼워지며, 결정성이 향상이 되어 투과율이 단파장 영역에서 가장 높아진 것을 확인할 수 있었다. CIGS 박막 태양전지에서 완충층은 pn접합 형성에 중요한 요소로 균일하고 조밀한 ZnS 박막을 통하여 CIGS층과의 좋은 pn접합을 형성시켜 CIGS 박막 태양전지 성능 개선에 이바지할 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제이며, 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업에 의해 수행된 과제입니다.

#### REFERENCES

- [1] I. O. Oladeji, L. Chow, J. R. Liu, W. K. Chu, A.N.P. Bustamante, C. Fredricksen, and A. F. Schulte, *Thin Solid Films*, **359**, 154 (2000).
- [2] K. M. Hynes and J. Newham, *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Glasgow, UK, 2000) p. 2297.
- [3] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), *Official Journal of the European Union*, L37/24 (2003)
- [4] R. H. Bube and A. L. Fahrenbruch, *IEEE Tran. on Electron Devices*, **ED31**, 528 (1984).

- [5] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, *Proc. 16th IEEE Photovoltaics Specialist Conf. IEEE* (New York, 1982) p. 781.
- [6] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla, *Thin Solid Films*, **480**, 99 (2005).
- [7] T. Nakada and M. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L 165–L 167 (2002).
- [8] K. Kushiya, *Proc. 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion* (Osaka, Japan, 2003) p. 319.