

# CBD법에 의한 ZnS 박막 성장의 하이드라진 효과

이차란, 김제하<sup>a</sup>

청주대학교 에너지융합학과

## Effect of Hydrazine as a Complex Agent on the Growth of ZnS Thin Film by Using Chemical Bath Deposition (CBD)

Cha Ran Lee and Jeha Kim<sup>a</sup>

Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received December 4, 2017; Revised December 22, 2017; Accepted December 28, 2017)

**Abstract:** We prepared ZnS thin films via chemical bath deposition (CBD) in an aqueous solution of ammonia (NH<sub>3</sub>) and hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). The composition ratio of hydrazine used was 0%, 17%, 22%, 29%, or 50%. We investigated the effects of hydrazine and ammonia on the growth, and the structural and optical properties of ZnS in terms of surface uniformity, voids, and grain size. We found that during the growth of ZnS films, hydrazine was very effective for improving the surface morphology and layer uniformity with fast layer formation, while it had no effect on the bandgap energy,  $E_g$ .

**Keywords:** ZnS thin film growth, CBD, Hydrazine ratio, Optical transmission, Band-gap energy

### 1. 서론

ZnS 박막은 큰 직접천이 밴드갭과 n-형 전도성을 갖고 있기 때문에 태양전지 [1], light emitting diodes [2] 등 여러 가지 광전소자 응용에 다양하게 활용되고 있다. 그 제작 방법으로는 스퍼터링 [3], atomic layer deposition (ALD) [4], spray pyrolysis [5], chemical bath deposition (CBD) [6-8], 등 다양한 방법이 이용되고 있다. 이 중 CBD 방법은 일반적으로 대면적에 반도체를 성장할 수 있는 저온에서 용액 성장할 수 있는 가장 단순하고 경제적인 기술로서 널리 알려져 있다. 박막 성장은 기판을 금속이온(metal ions)과 칼코젠 원료(chalcogenide source)가 포함된 착화제(complex

agent) 수용액 (aqueous solution) 속에서 이루어진다.

고효율 CIGS 화합물 박막 태양전지의 버퍼층은 일반적으로 CBD 방법으로 성장시킨 CdS 박막을 사용한다. 그러나 Cd의 독성 및 환경 유해성으로 인해 ZnS 박막으로 대체하는 연구가 진행되고 활용되고 있다 [9,10]. 그렇지만 ZnS 박막은 범용소재를 이용하고 무독성이며 CdS 밴드갭(2.4 eV)보다 높은 밴드갭(3.7 eV)으로 광 흡수율을 늘릴 수 있는 장점이 있지만 CdS보다 박막 형성 시간이 6~10배 늘어나는 단점이 있다. CBD 방법에 의한 ZnS 박막 성장 및 특성을 향상하기 위하여 암모니아(NH<sub>3</sub>)와 하이드라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)을 혼합한 착화제(complex agent)를 사용하는 방법이 제시되어 왔다 [7,8].

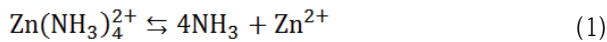
본 논문은 CBD 방법으로 ZnS 박막을 성장하기 위하여 착화제(complex agent)로서 암모니아(ammonia, NH<sub>3</sub>)와 하이드라진(hydrazine, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)을 일정 비율(0~50%)로 혼합하였다. 이 하이드라진 함량비의 변화에 따른 ZnS 박막의 성장특성과 물성에 미치는 영향을 연구하였다.

a. Corresponding author; [jeha@cju.ac.kr](mailto:jeha@cju.ac.kr)

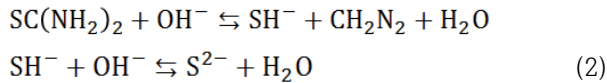
## 2. 실험 방법

CBD 방법을 이용하였으며, 착화제(complex agent)로서 암모니아(NH<sub>3</sub>)와 하이드라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)을 함께 사용하였다. Zn와 S의 원료로서 ZnSO<sub>4</sub>(JUNSEI, ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O), 씨오리아(thiourea, H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub> 98.0%, SAMCHUN)를 사용하였다.

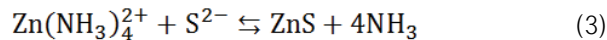
알칼리 용액 속에서 Zinc 염(ZnSO<sub>4</sub>)으로부터 Zn<sup>2+</sup> 이온이 생성되고



또한, 씨오리아(thiourea)가 가수분해(hydrolysis)를 통하여 S<sup>2-</sup> 이온을 생성한다.



착화제(complex) 및 황화이온은 기판표면으로 이동하여 ZnS를 형성하는 반응을 하게 된다.



한편, ZnS를 형성하는 동안 용액 속에서는 Zn(OH)<sub>2</sub>가 만들어진다. NH<sub>3</sub>는 다음과 같은 반응을 통하여 OH<sup>-</sup> 이온을 만들어지는 근원이 된다.



ZnS를 형성하는 이와 같은 CBD 공정에 있어서 하이드라진은 보통 보완 착화제 역할을 하게 되는데 [8] 반응의 표면 결함을 촉진함으로써 박막의 성장률과 균일성의 향상에 기여를 한다.

그림 1은 CBD 성장 장치 모식도이다. 이 실험에서

기판은 소다라임글라스(SLG: sodalime glass, 25 mm × 25 mm × 1.1 mm)를 사용하였다. 기판 세척은 아세톤(99.8%, ChemiTop), 에틸알콜(94.5%, SAMCJUN), DI (de-ionized) water 순으로 각각 10 min씩 초음파 세척기(DAIHAN Scientific)로 세척 후 질소(N<sub>2</sub>) 가스로 건조하였다. 박막 성장은 항온수조의 온도가 85°C로 일정하게 유지하여 제작하였다. 중탕 비이커는 교반기(stirrer) 위에 올려 마그네틱 바를 사용할 수 있도록 하였다.

중탕 비이커 안으로 기판을 넣은 후 Deionized (DI) water 225 ml를 넣은 다음 착화제를 넣었다. 암모니아 50 ml에 하이드라진을 0 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml를 넣어 착화제 내의 하이드라진의 함량을 0%, 17%, 22%, 29%로 실험했다. 또한 50%의 하이드라진 함량비를 만들기 위하여 암모니아 25 ml에 하이드라진 25 ml를 넣었다. 표 1은 CBD공정에 사용한 용액(agent)의 함량에 대한 요약이다. 용액을 넣을 때마다 온도가 떨어지게 되므로 85°C로 온도가 올라간 후 다음 용액을 넣었다. ZnSO<sub>4</sub> 2.1 g을 DI water 50 ml에 충분히 녹여 비커 안의 용액이 85°C가 되었을 때 넣었다. 다음으로 씨오리아(thiourea) 5 g을 DI water 60 ml에 녹였다.

박막 성장시간을 30 min, 60 min, 90 min, 120 min마다 ZnS 시료를 채취하였다. 성장된 ZnS 박막 시료는 DI water로 충분히 씻어 준 후, hotplate (230 V, 60 Hz, DAIHAN Scientific)를 이용하여 200°C에서 10 min 간 열처리하였다.

ZnS 박막 시료의 표면특성의 확인을 위해 고배율 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, JEOL, JSM-7610F)과 EDS (energy dispersive spectrometer, Zeiss, Ultra-plus)을 사용하였다. 박막의 결정성을 관측하기 위해 XRD (x-ray diffractometer, Rigaku, Smartlab)을 사용하였다. 이때, X-ray는 CuKα

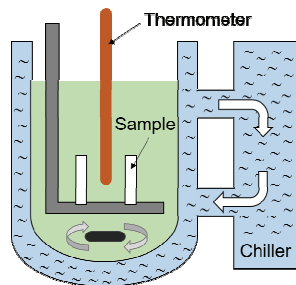


Fig. 1. Set-up of CBD deposition apparatus.

Table 1. Chemical conditions of CBD growth for Zn (O,S) films.

Zn source	S source	Complex agent			Dep. time (min.)
		Ammonia (A)	Hydrazin (B)	B/(A+B) (%)	
ZnSO <sub>4</sub>	Thiourea	50 g	0 g	0%	30,
		50 g	10 g	17%	60,
		50 g	15 g	23%	90,
2.1 g	5.0 g	50 g	20 g	29%	120
		25 g	25 g	50%	

( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ )을 사용하였으며  $\theta$ - $2\theta$  반사 조건에서 실험을 하였다. 유리기판(SLG) 위에 성장한 ZnS/SLG 박막의 광 투과 특성은 ultraviolet-visible (UV-VIS) 투과측정기 (SHIMADZU, UV-2600)로 측정하였으며, 이 UV-VIS 데이터를 이용하여 추출한  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$ 의 Tauc 그래프로부터 ZnS 박막의 밴드갭 값을 추출하였다.

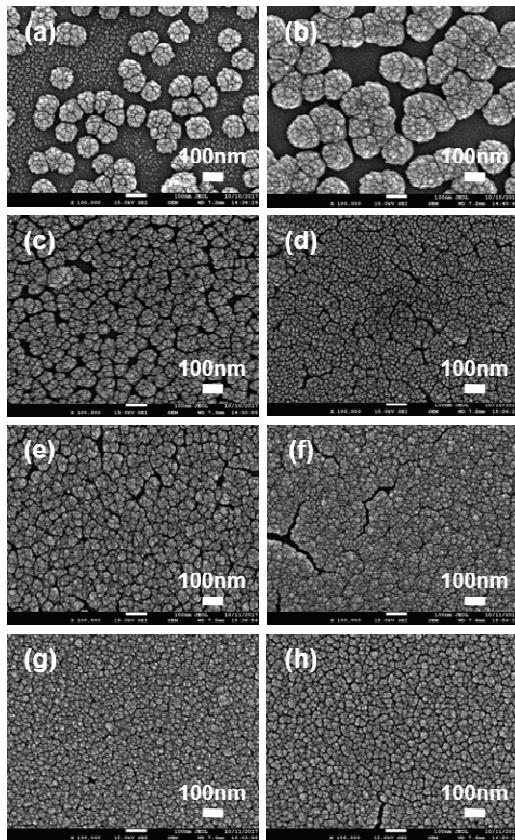
### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 성막 시간 60 min [(a), (c), (e), (g)]과 120 min [(b), (d), (f), (h)]에서 성장한 시료의 표면 SEM 측정 사진이다. 하이드라진이 첨가되지 않았을 때 기판 위에는 많은 공극(voids)이 생기는 것을 관측하였다 [그림 1(a), (b)]. 그렇지만 순수 암모니아를 이용한

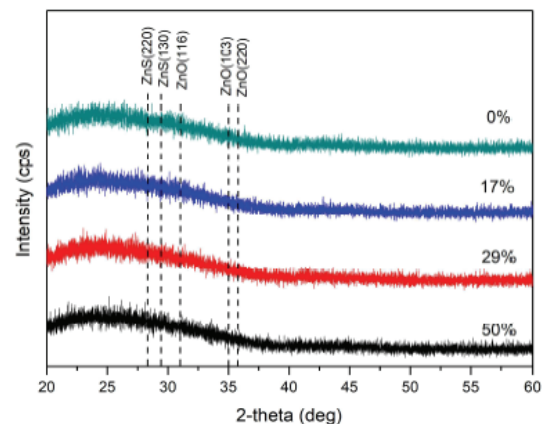
ZnS 박막의 결정입자가 가장 큰 것으로 관측되었다. 그러나 착화제(complex agent) 내의 하이드라진 함량이 증가함에 따라 공극은 사라졌으며 결정입자의 크기는 줄어드는 경향을 보였다. 이는 보조 착화제로서 하이드라진의 사용이 박막 생성을 촉진하고 결정입자를 줄여서 박막 표면의 공극을 제거하는 역할을 하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 그림 2의 SEM 표면 모폴로지(morphology) 관측으로부터 ZnS 박막은 하이드라진 함량비가 증가함에 따라 박막의 균일성이 대폭 향상되는 것을 알 수 있었다. 성막 시간이 증가함에 따라 ZnS 결정입자의 크기는 커지는 경향을 보였다. 또한, 동일한 하이드라진의 함량비에서 성막 시간이 길어질수록 결정입자의 크기는 작아지고 공극이 사라지고 박막의 균일성이 크게 향상되었다.

한편, 하이드라진 함량비에 따른 ZnS 박막의 결정성 변화를 XRD 측정을 통해 확인했으며 그 결과는 그림 3과 같다. 이 시료의 CBD 성막 반응 시간 120 min였으며, 두께는 약 50 nm였다. 모든 하이드라진 함량비에 있어서 결정성을 나타내는 XRD peak는 나타나지 않았다. 이는 박막의 두께가 너무 얇아서 X-ray 회절에 필요한 결정화되지 못하고 비정질 박막이 형성되었기 때문으로 판단된다.  $2\theta \sim 25^\circ$  부근에서 공통으로 보이는 peak는 비정질 SLG 기판에 의한 것으로 판단된다.

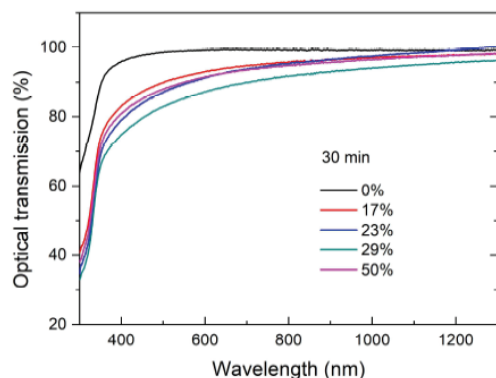
그림 4는 30 min 동안 하이드라진 함량비를 달리하여 성장한 박막으로부터 관측한 파장  $\lambda = 300 \sim 1,300 \text{ nm}$ 에서 관측한 광 투과율이다. 착화제로서 암모니아( $\text{NH}_3$ )만을 사용했을 때보다 하이드라진의 함량이 증가함에 따라 광 투과율이 감소하였다. 하이드라진의 증가



**Fig. 2.** SEM images of ZnS films prepared on SLG substrate with hydrazine ratio and deposition time; (a, b) 0%, (c, d) 17%, (e, f) 29%, (g, h) 50%, and 60 min for (a, c, e, g), 120 min (b, d, f, h).



**Fig. 3.** XRD spectra of Zn (O, S) films of a hydrazine ratio of 0%, 17%, 29%, and 50%.

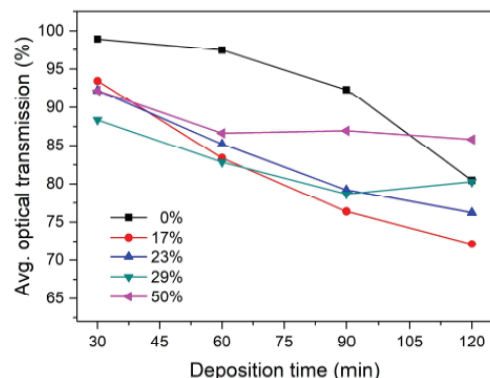


**Fig. 4.** Optical transmission vs. optical wavelength for the Zn (O,S) film of 30 min with the hydrazine ratios in the complex agent.

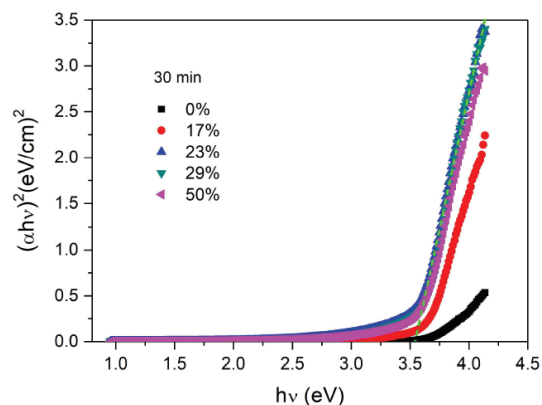
에 따라 광 투과율이 증가하는 것은 그림 1에서 나타난 바와 같이 표면의 박막 성장이 하이드라진 함량이 증가함에 따라 기판 표면에 ZnS 결정입자가 공극을 줄이고 조밀하게 형성됨으로써 광 투과율이 감소하게 하는 것으로 여겨진다. 이와 같은 현상은 참고문헌의 보고와 일치하였다 [6]. 예외적으로 120 min의 반응 시간에서 하이드라진 50% 함량일 때 오히려 약 7% 정도 투과율이 증가했다. 이와 같이 하이드라진 50%에서 투과율이 소폭 증가한 것은 상대적으로 적은 암모니아의 용액량(25 ml)에 의하여 박막 성장의 감소에 기인한 것으로 추측된다.

그림 5는 성막 시간에 따라 400 nm에서 1,100 nm까지의 파장 범위의 관측결과로부터 계산한 평균 광 투과율 결과를 보이고 있다. 순수 암모니아( $\text{NH}_3$ )만을 사용했을 때보다 하이드라진( $\text{N}_2\text{H}_4$ )을 사용했을 때 광 투과율은 성막 시간과 하이드라진 함량비가 증가함에 따라 감소했다. 하이드라진 0% (순수 암모니아 착화제) 대비 반응 시간 30 min일 때 평균 광투과율은 약 7%, 60 min일 때 약 13%, 90 min일 때 약 13%의 투과율이 감소했다. 하이드라진 50% 함량비에서 광 투과율 상승은 박막의 두께가 오히려 얇게 형성되어 발생한 것으로 추측된다. 이 결과로부터 순수 암모니아 속에서 90 min 동안 성장된 ZnS의 박막의 광 투과 성능이 30 min 동안에 하이드라진 보조 착화제를 포함한 용액에서 형성된 박막의 광 투과율(93%)과 대등한 결과를 보이는 것을 알 수 있었다. 이는 그림 2에서 보인 바와 같이 ZnS의 박막 성장이 복합 착화제 내의 하이드라진 함량이 증가함에 따라 현저히 촉진된다는 것을 의미한다.

그림 6은 그림 4의 결과로부터 하이드라진 함량비의 변



**Fig. 5.** Average optical transmission of various hydrazine ratio calculated from 400 nm to 1,100 nm vs. the deposition time.



**Fig. 6.** Tauc plot obtained from the optical transmission of Zn (O,S) film deposited for 30 min with various hydrazine ratios.

화에 따른 Tauc 그래프의 변화를 보이고 있다. 하이드라진 함량비가 증가함에 따라 흡수 에지(absorption edge)가 급격하게 변화하는 것을 알 수 있었다. 하이드라진 함량비가 20%를 초과한 경우에는 광 흡수 특성이 포화되어 곡선 변화가 없는 것으로 관측되었다. 이 그래프로부터 추출한 ZnS의 밴드갭 에너지는,  $E_g = 3.58$  eV로서 하이드라진 함량비의 변화에 따른  $E_g$ 의 변화는  $\pm 0.03$ 으로 작았다.

그림 7은 하이드라진 함량비와 박막 성장 시간에 따른 ZnS 밴드갭 에너지  $E_g$ 의 변화를 보이고 있다. 하이드라진 함량비별 오차는 반응 시간 60 min에서 평균오차  $\pm 1\%$ 로 가장 작았으며, 120 min에서 가장 큰  $\pm 4\%$  오차를 보였다. 반응 시간 30 min에서 120 min까지 밴드갭 에너지는 3.55 eV에서 3.75 eV까지 평균오차  $\pm 1\%$ 의 차이를 보였다.

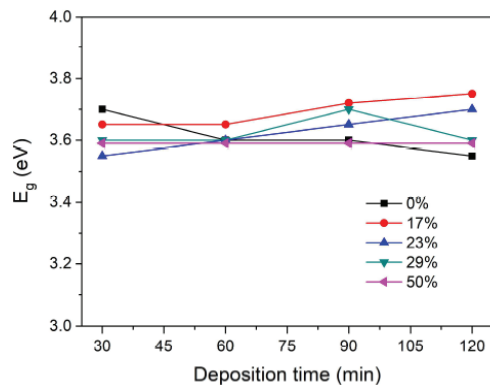


Fig. 7. Variation of energy bandgap,  $E_g$  of Zn (O,S) films vs. the hydrazine ratio.

보조 착화제로서 하이드라진의 사용은 SEM으로 측정된 표면 모폴로지(그림 1)에 의하면 박막 생성을 촉진하고 결정입자를 줄여서 박막 표면의 공극을 제거하는 역할을 하는 것으로 판단된다. 이와 같은 박막 성장은 기판 표면에 성장하는 ZnS 결정입자의 수가 더 많아지고 조밀하게 형성됨으로써 그림 4와 그림 5에 보이듯이 광 투과율의 감소하게 되었다. 그러나 ZnS의 광 흡수 에너지로부터 추출한 밴드갭 에너지는  $E_g \approx 3.6$  eV로서 하이드로진 함량비에 무관한 것으로 나타났다. 즉 CBD 방법에 의한 ZnS 박막의 성장에 있어 보조 착화제인 하이드로진의 첨가는 표면의 공극을 제거하고, 결정입자를 줄이며 균일한 표면 형성하지만  $Zn^{2+}$ 와  $S^{2-}$ 의 결합에 의한 형성된 화합물 반도체 특성, 밴드갭 에너지,  $E_g$ 의 변화에는 영향을 주지 않았다. 본 실험에서는 17%의 하이드라진 함량비에서 30 min 동안 성장한 ZnS의 광 투과 특성은 0%의 조건에서 90 min 동안 성장한 박막과 동일한 결과를 보이는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 암모니아와 함께 사용하는 하이드라진 보조 착화제는 CIGS 태양전지의 버퍼층으로 활용되는 범용 무독성 ZnS 성장을 촉진함으로써 성막 시간을 1/3 이하로 현저히 단축하는 매우 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서 CBD 방법을 이용하여 착화제(complex agent)로서 암모니아( $NH_3$ )와 하이드라진( $N_2H_4$ )을 함께 사용함으로써 ZnS 박막을 제조하였으며, 하이드라진 함량비에 따른 박막 성장 특성에 미치는 효과를 분석하였

다. 이 실험에서 하이드라진 함량비는 0%, 17%, 22%, 29%, 50%를 시험하였다. ZnS 박막 성장에 있어 하이드라진의 첨가는 표면 공극 제거, 결정입자를 줄이며, 균일한 박막 성장을 촉진함으로써 성막 시간을 1/3 이하로 줄일 수 있었다. 그러나 밴드갭 에너지,  $E_g$ 의 변화에는 영향을 주지 않았다.

#### 감사의 글

이 논문은 2016학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

#### REFERENCES

- [1] J. M. Hwang, M. O. Oh, I. Kim, J. K. Lee, and C. S. Ha, *Curr. Appl. Phys.*, **5**, 31 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2003.11.075>]
- [2] S. H. Deulkar, C. H. Bhosale, and M. Sharon, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 1879 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.012>]
- [3] L. X. Shao, K. H. Chang, and H. L. Hwang, *Appl. Surf. Sci.*, **212**, 305 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00085-0)]
- [4] J. R. Bakke, J. S. King, H. J. Jung, R. Sinclair, and S. F. Bent, *Thin Solid Films*, **518**, 5400 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.074>]
- [5] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, and J. C. Bernède, *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 175 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00351-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00351-5)]
- [6] T. B. Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, and R. Bennaceur, *Thin Solid Films*, **500**, 4 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.030>]
- [7] H. Ke, S. Duo, T. Liu, Q. Sun, C. Ruan, X. Fei, J. Tan, and S. Zhan, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **18**, 28 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.022>]
- [8] T. M. Hsieh, S. J. Lue, J. Ao, Y. Sun, W. S. Feng, and L. B. Chang, *J. Power Sources*, **246**, 443 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.090>]
- [9] J. Hong, D. Lim, Y. J. Eo, and C. Choi, *Appl. Surf. Sci.*, **432**, 250 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.133>]
- [10] A. Wei, J. Liu, M. Zhuang, and Y. Zhao, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **16**, 1478 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.03.016>]