

고상확산법에 의해 제조된 AZO 투명전도막의 전기-광학특성

Electrical and optical characteristics AZO transparent conductivity thin films by solid state diffusion method

임광수* · 표진구** · 소순진** · 박춘배***

(Kwang-Soo Lim*, Jin-Gu Pyo**, Soon-Jin So**, Choon-Bae Park***)

Abstract

Conductivity and transmittancy of ZnO is very excellent and the price is low. So the study of transparent electrode materials and electromagnetic wave shielding wall is actively in progress. We add Al₂O₃(0.0, 2.0, 3.0, 5.0wt%) to ZnO and observe microscopic structure and conductivity. For XRD observation, Al peak of AZO is increased by increasing the amount of Al₂O₃. We observe that the size of grain is reduced by increasing the liquid phase of grain boundary to SEM observation. Conductivity of AZO is increased by increasing the amount of Al₂O₃. We confirm the application possibility of the materials for electromagnetic wave reflection materials.

Key Words : AZO, electro-magnetic reflection materials, conductivity

1. 서 론¹⁾

정보통신기술의 급격한 발달로 전자파 공해에 대한 문제가 날로 증대되고 있다. 인체를 전자파로부터 보호하기 위한 각종 차폐재료가 연구되고 있으며, 특히 투광성 전자파 차폐재료는 그 응용범위가 매우 방대하며, 요구 또한 매우 크다. 전자파 반사체는 높은 도전을 σ 을 요구하며, 차폐벽의 두께는 간섭원들의 최고 주파수의 표피두께(skin depth) δ 보다 커야 한다.

ZnO는 에너지 밴드갭이 3.2 eV이며 II-VI족 화합물 반도체로서 전기전도도가 크고 광학적 투광성이 큰 재료이다. 여기에 Al₂O₃를 도핑한 AZO(ZnO:Al)는 80%이상의 투광성과 $3 \times 10^2 \sim 2 \times 10^9$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]의 저항을, 그리고 가격이 저렴한 특

성을 갖고 있어, 종래 사용되어온 ITO (InSnO₂)을 대체하는 투광성 전자파 차폐재료로서 적용 가능성이 매우 높다[1-2].

전자파 차폐효과(Shielding Effectiveness :SE)는 입사한 전자파에 대해 투과한 전자파의 비로써 표현된다[3-4].

$$SE(\text{dB}) = 10 \log P_1/P_2 \quad (1)$$

여기에서, P₁, P₂는 각각 투과전력, 입사전력을 의미한다. 결국 차폐효과를 크게 하기 위해서는 매질 표면에서 반사를 크게 하거나 재료 내부에서 감쇠를 크게 해야 하는데, 실제적으로 감쇠를 크게 하기보다는 전기전도도가 큰 재료를 사용하여 반사를 크게 하는 것이 용이하므로 감쇠보다는 반사에 중점을 두어 차폐재를 설계한다.

따라서, 본 연구에서는 도전성을 향상시키기 위해서 n-type 도너 향상을 위해 Al₂O₃를 첨가하고 소결에 따른 활성화 조건을 확립한다. ZnO에 Al₂O₃를 첨가하여 이에 따른 X-선회절분석기, 전자주사현미경(SEM) 등을 이용하여 미세 구조를 관찰하고, Electro-meter를 이용하여 전기적 특성

* : 원광대학교 대학원 전자재료공학과
(익산시 신용동 344-2
Fax: 063-850-6348
E-mail : lks91@wonkwang.ac.kr)

** : (주) 나리지*은

*** : 원광대학교 전기전자 및 정보공학부

을 측정하여 분석하였다.

2. 실험

ZnO(Aldrich, 99.9%)에 Al₂O₃(Cerac, 1 μ m, 99.9%)을 각각 0.0, 2.0, 3.0, 5.0wt% 첨가시킨 조성으로 분말을 혼합하였다. 혼합된 분말은 원료들이 충분히 혼합될 수 있도록 2시간 동안 유발로 분쇄한 후, 플라스틱 용기에서 살균용 알콜을 분산매로 볼-밀(ball-mill)하였다. 이때 볼-밀의 회전 속도는 180rpm으로 하여 24시간 동안 혼합하였다.

이렇게 혼합 분쇄한 시료에서 분산매를 완전히 제거하기 위해 시료를 비이커에 담아 건조오븐으로 80 $^{\circ}$ C의 온도를 유지하면서 24시간 건조하였다. 완전히 건조된 시료를 하소용(calcination) 알루미늄 도가니에 담고 전기로에서 고상 반응영역과 밀접한 관련이 있는 상 변화, 미세 구조 및 소결 온도의 영향 등을 고려하여 조성적으로 균일한 분말을 얻을 수 있는 750 $^{\circ}$ C[3 $^{\circ}$ C/min]에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 혼합분말을 유발에서 재 분쇄한 후, 유기 바인더(P.V.A. ; polyvinyl alcohol) 3wt%를 혼합하고, 이를 다시 습식법으로 혼합하여 건조시켰다.

시료와 PVA를 혼합한 분말을 충분히 건조시킨 뒤, 시브 셰이커(sieve shaker) 325(mesh : 45 μ m)를 이용하여 체가름(sieving)함으로써 입도를 균일하게 하였다. 이때 PVA의 혼합 정도에 따라서 판상 균열(lamination) 또는 구부러짐(strain) 현상이 일어날 수 있다. 체가름한 분말들은 원통형 금형(15 ϕ)에 넣고 1ton의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 알루미늄 도가니에 넣고 전기로를 이용해 1,100 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 소결(sintering) 하였다.

표면연마된 시편들의 상분석은 0.02 $^{\circ}$ C 간격의 step scanning 방법의 XRD 분석으로 이뤄졌다. JCPDS 회절표에서의 표준분석치와 비교하여 소결체에 존재하는 상들을 규명하였다. 시편들의 파단면의 미세구조를 전자주사현미경으로 관찰하였다.

전극은 실버 페스트로 처리한 후, 공기 분위기에서 건조한 후 첨가량에 따른 전기저항을 측정하였다. Electrometer/High resistance system[Keithley 6517]을 사용하여 -10~+10 volt 범위에서 직류저항을 측정하였다. 전류-전압 곡선은 측정된 전압 범위내에서 직선을 보였으며, 직류저항과 교류저항이 거의 일치함을 보여서 사용된 전극은 음의접촉을 가지는 것으로 판단하였다.

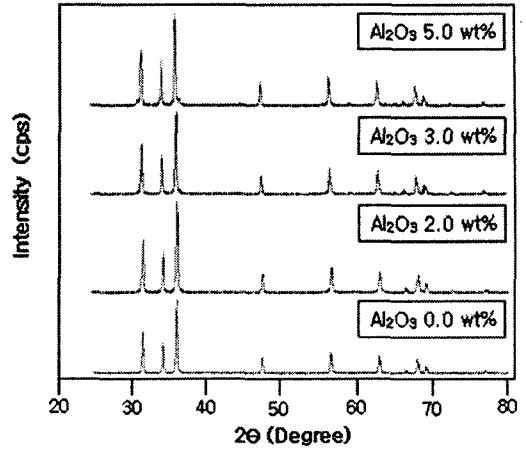


그림 1. Al₂O₃ 첨가량에 따른 X선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns with Al₂O₃ content.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1100 $^{\circ}$ C에서 소결된 시편 파단면의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 XRD 패턴의 변화를 보여준다. ZnO와 Al₂O₃ 상들이 모든 시편에서 검출되었고, ZnO 피크는 첨가량에 따라 변화가 없으며, Al₂O₃ 피크는 첨가량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다.

그림 2는 Al₂O₃ 첨가량에 따른 시편의 전자현미경 사진이다. Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 유

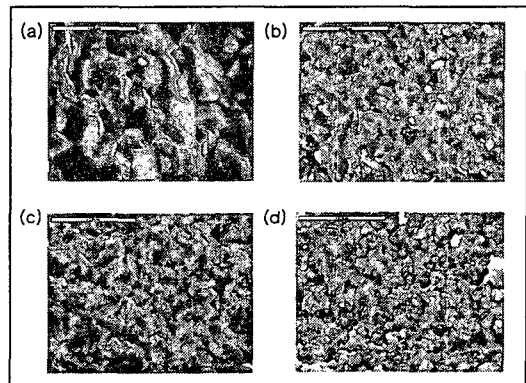


그림 2. Al₂O₃ 첨가량에 따른 SEM 사진.

Fig. 2. SEM micrographs with Al₂O₃ content.

(a) 0.0 wt%, (b) 2.0 wt%, (c) 3.0 wt%,
(d) 5.0 wt%

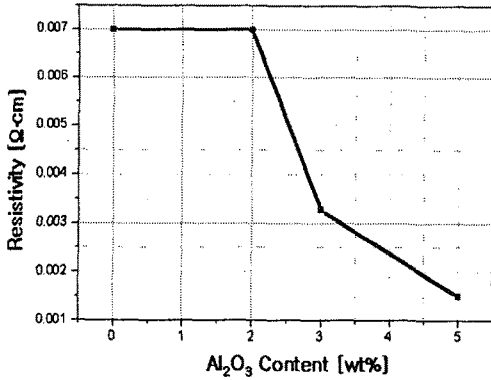


그림 3. Al₂O₃ 첨가량에 따른 비저항 특성곡선.
Fig. 3. The characteristic curve of resistivity with Al₂O₃ content.

리상이 증가 하였으며, 여기에 따라 입자의 크기도 감소하였다. 그림 1과 그림 2에서 Al₂O₃는 ZnO 결정 입자의 성장을 억제하면서 결정 입내보다는 결정입계에 유리상으로 존재하는 것으로 여겨진다. 따라서 기공을 증가시키고, 결정입자의 성장을 억제시킨다.

그림 3은 Al₂O₃ 첨가량에 따른 비저항 특성곡선의 변화를 나타낸다. Al₂O₃의 첨가량을 증가시키에 따라 2.0 wt%까지는 일정한 저항율을 나타내었으나 3.0 wt%에서 비저항이 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 Al의 도핑에 의한 부정비화합물의 격자결합에 의한 n형 반도체성 증가로 이해된다.

전자파 반사체의 고유 임피던스 Z_m 는

$$Z_m = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma + j\omega\epsilon}} = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma}} = (1 + j)\sqrt{\frac{\pi f \mu}{\sigma}}$$

$$|Z_m| = \sqrt{2 \times 1000} \sqrt{\frac{\pi \mu f_{MHz}}{\sigma}} [\Omega / sq]$$

$$= 369 \sqrt{\mu_r f_{MHz} / \sigma_r} [\mu\Omega / sq] \quad (2)$$

식으로 주어진다.

또한, 전자파 반사체의 표피 δ 는

$$\delta = \frac{\sqrt{2}}{\sigma Z_m} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi f \mu}} = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}}$$

$$= \sqrt{\frac{10^{-3}}{\pi f_{MHz} \mu \sigma}}$$

$$= 0.066 / \sqrt{\mu_r \sigma_r f_{MHz}} \quad (3)$$

식으로 주어진다.

여기서, δ : skin depth, Z_m :고유 임피던스, σ :전기 전도도, μ :투자율, ϵ :유전율을 나타낸다.

식(3)의 δ 를 얇게 하기 위해서는 식(2)의 Z_m 이 커야하며 σ_r 는 적어야 한다. 따라서 σ_r 값이 감소하는 AZO 투명전도막은 전자파 반사체로서의 응용가능성이 매우 높음을 알 수 있다.

현재, 도전율을 더욱 증가시키는 투광성 AZO박막용 다양한 첨가제에 대한 연구가 진행중에 있다.

4. 결론

Al₂O₃가 첨가된 AZO 소결체에서 Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 Al의 피크가 나타나면서 그래인의 크기는 감소하고 또한 저항율이 감소하였다. 이것은 Al₂O₃가 입계에 유리상으로 존재하면서 입계성장을 억제하고 또한, 전도성을 향상시키는 것으로 사료된다. 도전율 σ 의 증가는 전자파 반사체의 표피 δ 를 감소시키는 효과를 가져오므로 다양한 도판트를 첨가하면 더욱 우수한 투광성 전자파 반사체의 개발이 가능하다.

참고 문헌

- [1] Donald R. J. White and Michel Mardiguian, *Electromagnetic Shielding*, Vol. 3. 1988.
- [2] Y. Ohki and S. Yasufuku, "Third EMC Japan 1990 Held in Tokyo" IEEE Electrical Insulation Magazine, 9/10, Vol. 6, No. 5 pp.65-66, 1990.
- [3] Henry W. Ott, "Noise Reduction Techniques in Electronic Systems, (2nd edition)", John Wiley & Sons, Inc, 1988.
- [4] Frederick M. Tesche, Michel V. Ianoz, Torbjorn Karlsson, "EMC Analysis Methods and Computational Models", Jhon Wiley & Sons, Inc. 1997.
- [5] R. Tueta and M. Braguier. "Fabrication and Characterization of Indium Tin Oxide Thin Films for Electroluminesce Applications", *Thin Solid Films*, Vol 80. pp143-148, 1981.
- [6] T. K. Lakshmanan, "Optical and Electrical Properties of Semiconducting Cadmium Oxide Films", *Journal of the Electrochemical Society*. Vol 110. pp. 548-551, 1963.