

## 다공성 $\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 나노박막의 전기적 특성

신 용우<sup>†</sup>·김상우

한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터

### Electrical Properties of Porous $\text{SiO}_2/\text{ITO}$ Nano Films

Yong-Wook Shin<sup>†</sup> and Sang Woo Kim

Ceramic Processing Research Center, KIST, Seoul, 136-791

(2001년 5월 25일 받음, 2001년 1월 15일 최종수정본 받음)

**Abstract** The electrical properties of porous  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  nano thin film were studied by complex impedance and conductive mechanisms were analyzed. According to the results of complex impedance, the activation energy of  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  and  $\text{Zn-SiO}_2/\text{ITO}$  were 0.309 eV, 0.077 eV in below 450°C and 0.147 eV in over 450°C, respectively. In case of  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$ , slightly direct tunneling occurred at room temperature. The contribution for conduction was very tiny because of high barrier of silica. However, the conductivity abruptly increased in over 300°C by Thermally assisted tunneling. In case of  $\text{Zn-SiO}_2/\text{ITO}$ , high conductivity in  $1.26 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at room temperature appeared by space charge conduction or Frenkel-pool emission that Zn ions play a role as localized electron states.

**Key words:**  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  nano film, impedance, tunneling, Zn ion

### 1. 서 론

$\text{SiO}_2/\text{ITO}$  (Indium Tin Oxide) 이층나노박막은 전자파 차폐를 위한 투명전도막으로 널리 사용되고 있으며, 주로 스핀코팅에 의해서 제조된다. 스핀코팅에 의해 얻어진 박막은 ITO나노분말 분산용액을 유리기판위에 1차도포하여 얻어진 다공성 나노박막 위에 실리카졸을 코팅하여 이층막을 구성한다.<sup>1~5)</sup> 투명전도막이 우수한 전자파 차폐특성을 갖기 위해서는 도전손실을 크게 하여야 하며 우수한 전기전도도를 갖는 막을 형성하여야 한다.<sup>6,7)</sup> 용액코팅에 의해 얻어진 도전막은 다공성이므로 우수한 전기전도특성을 얻는 것이 어렵다. 치밀한 중착에 의해 형성된 ITO 투명전도막의 주된 전도매커니즘이 Sn과 In이온의 하전수차이에 의해 형성되는 자유전자임이 보고되어 있지만<sup>8,9)</sup>, 스핀코팅에 의해 제조된 도전막은 입자간의 불충분한 접촉과 기공 등에 의한 저항 증가로 인하여 전도특성이 낮다. 뿐만 아니라 액상코팅으로 실리카층이 ITO층에 확산되어 계면층을 이루기 때문에 전기전도매커니즘이 복합적으로 일어나게 된다. 특히 실리카계면층에 전이금속 첨가물을 함유하고 있을 때 전기전도매커니즘이 달라질 것이 예상되나 아직 이에 대한 연구는 보고되어 있지 않다. 본 연구에서는 대상계의 전기화학적 특성 연구 및 전도매커니즘의 분석에 유용한 방법으로 알려져 있는 복소임피던스법으로<sup>10,11)</sup>  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  이층박막의 전기전도특성을 연구하고자 하였다. 또한 실리카층에 전이금속첨가물로 Zn이온을 첨가한  $\text{Zn-SiO}_2/\text{ITO}$  나노박막

의 전기적 특성 변화를 해석하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1. 코팅용액의 제조

본 연구를 위해 Sn이 7 atomic% 함유되어 있는 ITO 나노분말을 이용하였다. 용매로는 99.9% 순도의 에틸알코올 (Carloss abar, USA)을 사용하였다. 스핀코팅을 위한 ITO용액은 ITO원료분말 1.8 g에 용매로 에탄올 98.2 g을 넣고 초음파분쇄기 (Cole/Palmer, USA)를 이용하여 3분간 밀링 후 12시간 동안 균일 혼합하여 얻었다. 제조된 ITO용액은 분산 안정성을 유지하기 위하여 0~4°C에서 냉장보관 하였다.

상층 실리카층을 제조하기 위하여 순수  $\text{SiO}_2$  콜과 Zn 함유 실리카졸 ( $\text{Zn-SiO}_2$ )을 제조하였다. TEOS (Tetra Ethyl Ortho Silicate, Wako, Japan)와 에탄올을 무게 비로 3:1로 혼합한 뒤 40°C에서 2시간 동안 유지하여 안정화 시켰다. 제조된 용액에 에탄올, 이소프로필알코올 등을 혼합하여 코팅 효율을 높였다. 이 용액을 다시 2시간동안 수화반응을 시켜 실리카코팅용액을 완성하였다.  $\text{Zn-SiO}_2$  용액은 상기용액에  $\text{ZnCl}_2$  (Kanto chemical, Japan)을 0.3 wt% 첨가하여 얻었다. 완성된 용액은 제습장치 (Microdry, Seilieco, Korea) 내에서 보관하여 수분과의 반응에 의한 콜의 특성변화를 최대한 억제하였다.

#### 2.1.2 용액의 코팅 및 열처리

코팅을 위한 기판으로는 100×100 mm의 소다석회유리

† E-mail: syw210@hanmail.net

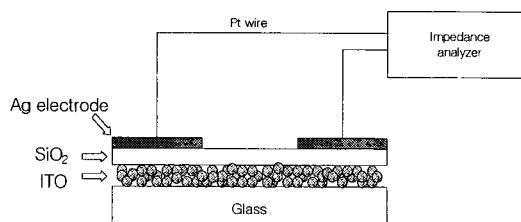


Fig. 1. Measurement system of complex impedance for thin film.

를 사용하였다. 먼저 코팅 전에 기판을  $\text{CeO}_2$  분말로 표면을 세척한 뒤 오븐에서  $40^\circ\text{C}$ 로 승온시켜 보관하였다. 코팅은 스픬코팅장치 (WS-400-8NPP-Lite, Lourell, USA)을 이용하였다. 이층도전박막을 얻기 위하여 먼저  $40^\circ\text{C}$ 로 유지된 기판을 스픬코팅기에 옮겨놓고 먼저 150 rpm으로 회전시키며 7~8 cc의 ITO용액을 코팅한 뒤 약 80초간 유지하고 다시 실리카졸을 같은 방법으로 코팅한 뒤 약 80초간 회전을 유지한 뒤 정지시켰다.

제조된 기판을 오븐에서 열처리 하였다. 열처리는 공기 중에서  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로  $180^\circ\text{C}$ 까지 온도를 상승시킨 뒤  $180^\circ\text{C}$ 에서 30분간 유지하고 다시  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 상온까지 온도를 내렸다.

### 2.1.3 복소임피던스의 측정

유리기판위에 코팅된  $\text{SiO}_2$ /ITO 이층박막 위에 Fig. 1에서처럼 Ag 전극을 입혔다. 이때 전극간 거리, 전극의 넓이는 각각 10, 20 mm로 고정하였다. 전극용 페이스트를 완전히 전조시킨 뒤 로내에 설치되어 있는 백금와이어를 연결하여 0.01 Hz ~ 20 MHz의 주파수 범위에서 복소임피던스 (Impedance Gain/Phase Analyzer, Solatron SI-1260, U.K.)를 측정하였다. 측정시 인가전압은 0.5 V로 일정하게 하였고, 측정온도는 분당  $4^\circ\text{C}$ 의 승온속도로 온도를 올리며 매 측정온도에서 15분간 승온을 정지시켜 안정화시킨 뒤 측정하였으며 측정한 온도범위는 상온에서 500  $^\circ\text{C}$ 까지였다.

## 3. 결 과

### 3.1. 이층막의 복소임피던스 특성

Fig. 2는 순수한 실리카와 ITO로 구성된 이층막 (이하  $\text{SiO}_2$ /ITO로 표기함)에 대한 임피던스 측정결과이다. 상온에서부터 약  $250^\circ\text{C}$  이전까지는 임피던스의 반원이 관찰되지 않았으나, 측정 온도가  $250^\circ\text{C}$ 를 넘어서면서 고주파 영역에서부터 임피던스 반원이 형성되기 시작하여  $300^\circ\text{C}$ 에서는 임피던스 반원이 명확하게 관찰되었다. 450, 500  $^\circ\text{C}$ 에서 측정된 이층막의 임피던스를 관찰한 결과, 저주파 영역에서 추가적인 반원이 관찰되었으며 이것은 온도가 상승함에 따라 뚜렷하게 구분되었다.

Fig. 3은 Zn이온이 첨가된 실리카와 ITO의 이층으로 구성된 이층막 (이하 Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO로 표기함)의 복소임피던스 스펙트럼이다. 앞선 Fig. 2의 결과와는 달리 상온에서부터 임피던스반원이 관찰되었으며 온도가 상승됨에 따라 저

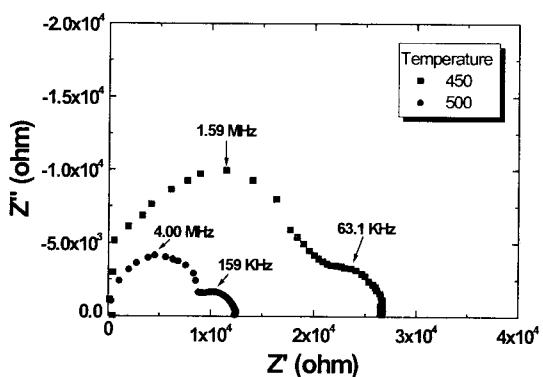
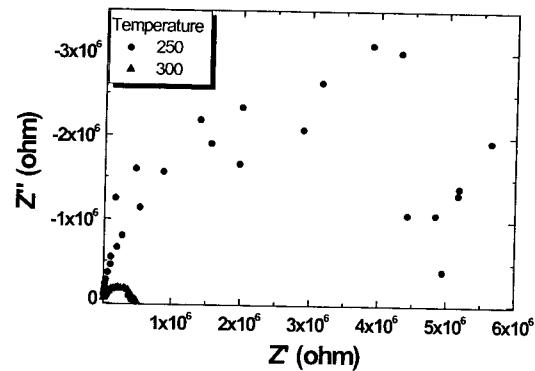


Fig. 2. Complex impedance spectra of  $\text{SiO}_2$ /ITO double layer as a function of temperature.

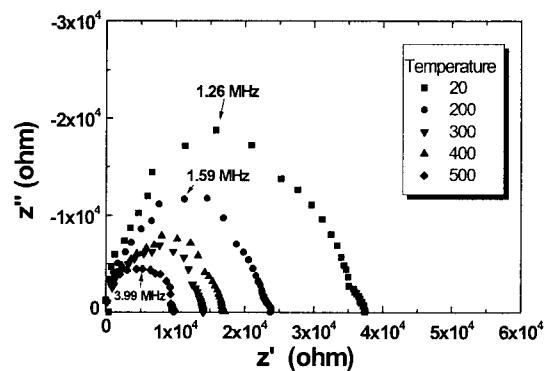
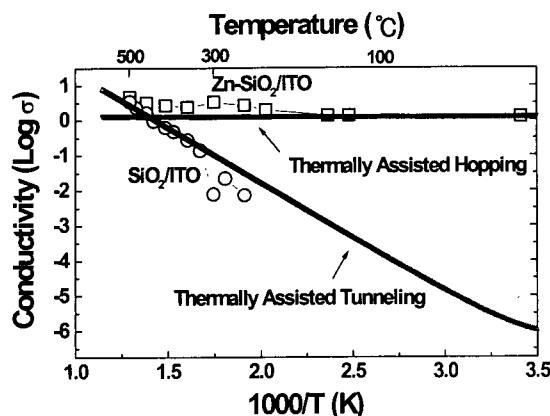


Fig. 3. Complex impedance spectra of Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO double layer as a function of temperature.

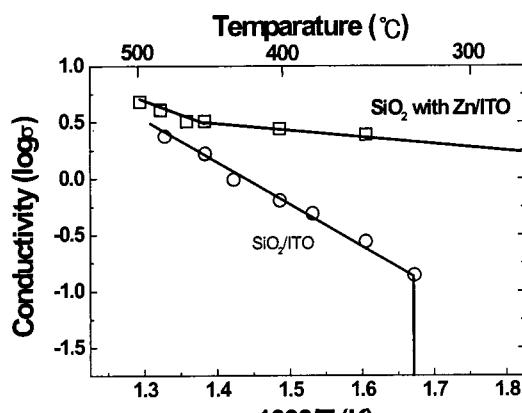
항의 감소에 의해 반원의 크기는 점차 감소하였다. 임피던스반원으로부터 관찰된 저항값은 상온에서 약  $3.5 \times 10^4 \Omega$  이었으며, 측정 온도를 500  $^\circ\text{C}$ 까지 증가시켰을 때  $9.5 \times 10^3 \Omega$ 으로 감소하였다.  $\text{SiO}_2$ /ITO 이층막에서 분리된 임피던스 반원이 관찰된 것과는 달리 Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO의 이층막에서는 저주파영역에서 뚜렷한 반원이 나타나지 않았다.

### 3.2. 아레니우스 그래프의 전도특성 분석

Fig. 4는 상온에서부터 500  $^\circ\text{C}$ 까지의 온도범위에서 임피던스 측정결과 얻어진 저항값으로부터 전도도를 계산하여 얻은 아레니우스 그래프이다. Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막의 경우 상온에서부터 온도가 증가함에 따라 전도도가 서서히 증가하였으며, 온도 150  $^\circ\text{C}$ 를 넘어서면서 전도도의 증가폭이 커졌다.  $\text{SiO}_2$ /ITO 이층막의 경우 저온 영역에서는 저항이 커



(a)



(b)

Fig. 4. Arrhenius plot of the conductivity of  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  thin films.

서 임피던스 반원을 관찰할 수 없었고, 250°C 이상의 영역에서  $\text{Zn}-\text{SiO}_2/\text{ITO}$  이층막에 비해 급격히 전도도가 향상되었다.  $\text{Zn}-\text{SiO}_2/\text{ITO}$  이층막의 경우 450°C 미만의 온도 영역에서는 0.077 eV의 활성화에너지를 나타내었지만 450°C 이상의 영역에서는 활성화에너지가 0.147 eV로 증가하는 경향을 나타냈다. 250°C 이상의 온도영역에서  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  이층막에서 활성화에너지는 0.309 eV였다.

#### 4. 고 칠

##### 4.1 $\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 나노박막의 임피던스 특성

Fig. 5는  $\text{Zn}-\text{SiO}_2/\text{ITO}$  이층막의 깊이에 따른 조성분포를 SIMS를 이용하여 분석한 결과이다. ITO층에서도 Si의 성분비가 크게 감소하지 않으면서 ITO와 실리카의 혼합 영역이 넓게 존재하고 있다. 실리카 층에 첨가된 Zn이온은 표면쪽에서의 성분비가 커으며, 실리카층과 함께 ITO입자 사이의 공간에 존재하고 있었다. 따라서 본 연구에서 관찰하고 있는 박막의 구조는 Fig. 6에서 단순화시켜 표현한 것처럼 ITO/ $\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 의 미세한 단위가 연속적으로 이어져 있는 구조이며 결국 semiconductor/oxide/semiconductor

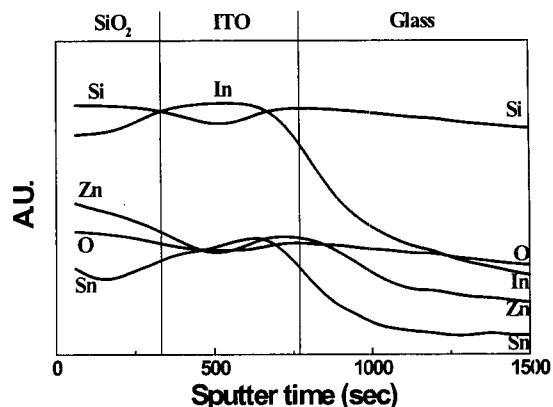


Fig. 5. SIMS depth profile of  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  with 0.3 wt% Zn.

의 도식화된 분석이 가능하다.

일반적으로 결정질 세라믹 소결체의 임피던스 특성을 관찰하는 경우 입내(grain)와 입계(grain boundary)에서, 각각의 저항성분과 정전용량으로 표현되는 시상수가 서로 다를 때 서로 다른 임피던스 반원으로 나타난다.

$$\omega_0 = \frac{1}{RC}$$

여기서,  $\omega_0$ : Frequency, R: Resistance, C: Capacitance 인데, 주파수의 역수를 시상수로 정의하며, 입내, 입계 및 전극에 의한 정전용량은 각각 pF, nF,  $\mu\text{F}$  정도의 값을 갖는다.<sup>10)</sup> 임피던스 반원에서 얻어지는 저항과 정전용량으로부터 간단한 회로를 구성하므로써 대상계의 전기적 구조를 해석할 수 있다.

본 연구에서 Zn의 첨가 여부에 따른 두 가지  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  이층막의 온도에 따른 임피던스 분석결과  $\text{Zn}-\text{SiO}_2/\text{ITO}$  이층막의 경우 상온에서부터 안정적인 임피던스반원을 확인할 수 있었고, kHz 단위의 저주파 영역에서 또 다른 임피던스 반원은 관찰되지 않았다. 위에서 언급한 식으로부터 정전용량을 비교분석하면  $\text{Zn}-\text{SiO}_2/\text{ITO}$  이층막은 500°C에서 26.4 pF,  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$  이층막은 고주파 반원에서 27.8 pF, 저주파 반원에서 1.53 nF를 나타내었다. 정전용량의 비교를 통하여  $\text{Zn}-\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 의 임피던스 반원과  $\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 에서 고주파 반원의 임피던스 반원의 정전용량은 거의 유사함을 알 수 있으며, pF의 단위를 나타내는 정전용량의 크기로부터 입계나 전극의 성분이 아닌 입내(grain)에 의한 임피던스 성분으로 추측이 되지만, 결정질 ITO와 비정질 실리카층이 반복적으로 연속되는 본 연구의 대상계를 고려할 때 각각의 임피던스 반원을 단순히 입내, 입계로 정의하기는 어렵다. 대상계의 RC 값이 너무 작으면 실험에서 가능한 주파수 영역대를 벗어나게 되어 임피던스 반원의 관찰이 힘들게 된다. 문헌에 의하면 ITO의 경우 상온에서 저항이  $10^{-4} \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 매우 작은 것으로 알려져 있고<sup>11, 12)</sup>, ITO glass 위에 코팅된 Alq3/Al, Alq3/MgIn의 계에서 ITO에 의한 임피던스반원이 나타나지 않음이 보고되어 있다.<sup>13)</sup> 따라서 ITO와 실리카의 혼합계에서 측정된 임피던

스 결과는 실리카에 의해 나타나는 특성으로 판단할 수 있다. 앞서 언급한 것처럼 ITO층 사이에 존재하는 실리카는 비정질의 구조를 가지고 있으므로, Fig. 2, 3에서 나타나는 임피던스 반원 중 고주파영역의 것은 벌크 실리카에 의한 것으로, 저주파의 반원은 ITO와 실리카의 계면에 의해 나타나는 것으로 판단된다.

본 연구에 적용된 시스템은 ITO와  $\text{SiO}_2$  층이 연속적으로 반복되어 있는 semiconductor / oxide / semiconductor의 구조로 해석이 요구된다. 앞선 연구에 의하면 n-type 도핑된 반도체와  $\text{SiO}_2$  계면에는 외부의 전장에 의해 계면고립전하(interface trapped charge)가 발생하며, 절연체층의 에너지장벽이 높을수록 계면고립전하의 양이 증가하는 것으로 보고되어 있다.<sup>14~16)</sup> n형 반도체인 ITO와  $\text{SiO}_2$  계면층에서도 전하의 축적에 의해 accumulation area(surface state)가 형성되면서 정전용량이 증가하며, 계면에서의 전하의 축적량은 ITO와  $\text{SiO}_2$ 간 에너지장벽의 높이에 의해 결정이 될 것이다. Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막의 전도도는 500°C 이하의 온도범위에서  $\text{SiO}_2$ /ITO 이층막에 비해 높게 나타나며 이러한 결과로부터 Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO는  $\text{SiO}_2$ /ITO이층막에 비해 낮은 에너지장벽을 갖는 것으로 판단된다. Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막에서 ITO/ $\text{SiO}_2$  계면정전용량의 감소는 계면에 의해 나타나는 저주파 임피던스 반원의  $\omega_0$ 를 증가시키고, 그 결과 저주파의 반원과 고주파의 반원이 겹쳐 나타나게 되어 계면에 의한 임피던스 반원 관찰을 어렵게 한다.

#### 4.2 ITO/SiO<sub>2</sub>/ITO 계의 전도매커니즘

전도체 사이에 존재하는 절연체에서 발생하는 전도특성에 관해서 많은 연구가 진행되어 왔다. 금속전극이나 반도체 사이의 절연체층에서의 전도에 대한 모델로는 Schottky emission, Frenkel-Poole emission, Thermally activated hopping, Direct tunneling, Thermal assisted tunneling, Space charge conduction 등이 있다<sup>17,18)</sup>. 각각의 모델은 절연체에 걸리는 전기장과 절연체의 두께, 온도, 전도매체의 종류 등의 요인에 따라 적용범위가 달라질 수 있다. 특히 온도 조건은 전도매체의 이동도를 결정하는 활성화에너지를 좌우하므로 각 모델의 적용에 있어서 반드시 고려되어야 할 사항이다. 본 연구에서 관찰하고 있는 ITO/SiO<sub>2</sub>/ITO 계는 Fig. 6, 7에서 볼 수 있듯이 실리카층이 나노크기 ITO분말간의 경계부분을 이루는 구조이므로 ITO입자 사이의 실리카 두께는 수 nm 미만이다. 따라서 앞서 언급한 모델들 중 tunneling에 의한 전도를 우선적으로 생각해 볼 수 있다.

Direct tunneling의 경우 Fowler-Nordheim에 의해 다음식으로 표현된다.<sup>17)</sup>

$$J = \frac{3.38 \times 10^{10} E^2}{\phi_T} \exp \left( -0.69 \frac{\phi_T^{3/2}}{E} \right) \quad (1)$$

여기에서,  $\phi_T$ 는 실리카층의 에너지 장벽에 의한 에너지 준위이고, E는 실리카층의 전기장이다. Direct tunneling은 Å 단위의 초박막에서 전자가 열적활성화(Thermally

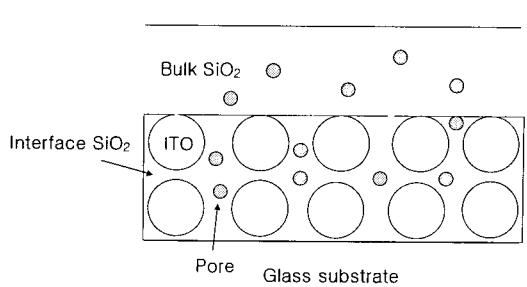


Fig. 6. Schematic microstructure of  $\text{SiO}_2$ /ITO double layer.

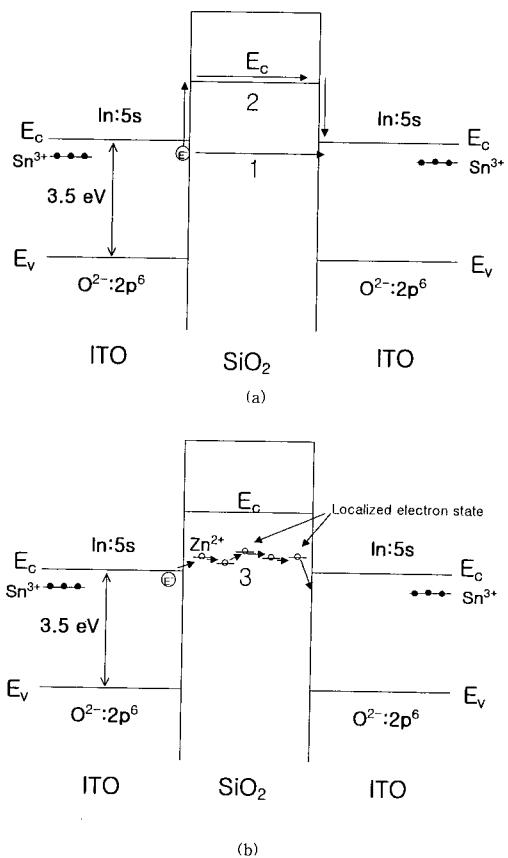


Fig. 7. Energy band diagram of ITO and  $\text{SiO}_2$ . (a) Pure  $\text{SiO}_2$ . (b)  $\text{SiO}_2$  with Zn ion.

activation) 없이 직접 절연층을 통과하는 전도매커니즘이므로 온도 보다는 절연체층에 걸리는 높은 전기장에 의해 전류량이 결정된다. 그러나 실제 전류의 양이 다른 매커니즘에서의 양보다 작아서 전체적인 전도에 미치는 영향은 크지 않다.

아래의 식은 Termally assisted tunneling(TAT)에서 전류밀도를 나타낸다.

$$J = a \exp \left( -\frac{\phi}{kT} \right) \exp \left[ \left( \frac{b}{kT} + c \right) \frac{V^{1/2}}{t^{1/2}} \right] \quad (2)$$

여기서, a, b, c는 상수값이고 t는 절연체층의 두께, T는 온도를 나타낸다. Roberts와 Polanco의 연구에 의하면 TAT에서 전류밀도는 온도가 증가함에 따라 서서히 증가하

다가 약 300°C의 온도에서부터 급격히 증가한다.<sup>19)</sup> 이러한 전도매커니즘의 이해는 본 연구에서 SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막의 저항이 약 300°C 미만의 온도범위에서 매우 커서 임피던스 관찰이 불가능했던 결과를 설명할 수 있다. Thermally assisted tunneling에 의한 전도가 이루어지기 위해서는 충분한 활성화에너지가 공급되어야 하므로 저온 영역에서 보다는 300°C 이상의 고온에서 주된 전도매커니즘으로 설명될 수 있다.<sup>20)</sup>

순수한 실리카층에서의 전도가 tunneling으로 설명된다면 실리카층에 Zn이온이 첨가되어 있는 Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막의 전도를 설명하기 위해서 또 다른 매커니즘의 적용이 요구된다. 비정질 실리카층에 첨가된 Zn이온은 Fermi level 위에 일정한 에너지 상태를 유지하며 존재한다. 결정질의 경우 첨가물은 거의 일정한 수준의 에너지 상태를 유지하지만 비정질에 존재하는 첨가물은 넓고 고른 에너지 분포 상태를 갖는다.<sup>18)</sup> 절연체의 conduction band 보다 낮은 에너지 상태를 갖는 부분전자준위 (localized electron states)는 전도에 기여를 한다. 충분한 활성화에너지 공급 받을 수 없는 상온영역에서는 온도보다 전기장이 전체 전도에 미치는 영향이 크다. 첨가물에 의한 부분전자준위를 통해 이루어지는 전도매커니즘으로 Frenkel-poole emission (식 (3))과 Space charge conduction(식-(4))이 고려될 수 있다.<sup>17,18)</sup>

$$J=J_0 \exp \left[ -\frac{E_r - 7.59 \times 10^{-4} \left( \frac{V}{et} \right)^{1/2}}{kT} \right] \quad (3)$$

여기서,  $J_0 = 120 m^* T^2 \frac{\pi d}{\sin \pi d}$ 이고,  $m^*$ 는 상대전자질량,  $E_r$ 는 첨가물의 이온화를 위한 에너지를 나타낸다.

$$J = \frac{9 \mu \epsilon \epsilon_0 V^2}{8 t^3} \quad (4)$$

여기서,  $t$ 는 절연체의 두께이고,  $\mu$ 는 전자의 이동도,  $\epsilon$ 는 유전상수이다.

온도에 의한 에너지 공급이 이루어지기 시작하면서, 전체 전도에서 온도에 의한 공현이 증가한다. 절연체 내부에 부분적인 전자준위 (localized electron states)가 존재하며 이렇게 분포된 전자준위간의 거리  $R$ 이 아래식을 만족시킨다면 Thermally activated hopping (TAH)에 의한 전도매커니즘을 고려할 수 있다.

$$qER \ll kT \quad (5)$$

여기서,  $E$ 는 절연체층에 걸리는 전기장의 크기이다. 본 연구에서 ITO 입자사이의 실리카층에 분포된 Zn간의 거리는 수 nm에 불과하므로 위의 조건이 성립된다. Thermally activated hopping (TAH)에 의한 전도는  $\log \sigma \propto -T^{-1/4}$ 로 온도에 의해 증가된다.<sup>17,18)</sup> Fig. 4의 결과에서도 알 수 있

듯이 Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO에서 온도에 따른 전도도의 증가가 매우 완만한 것은 이러한 관계에 의한 것으로 설명이 가능하다.

실리카층에 Zn에 의한 전자준위가 존재하여도 온도가 상승하면 tunneling에 의한 전도가 전체전도에서 차지하는 비중이 증가하게 되고 Fig. 4 (b)에서 볼 수 있듯이 고온에서 전도매커니즘의 변화가 발생한다. 실제로 이층막의 활성화에너지를 비교하면 450°C 미만의 온도영역에서 Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막은 0.077 eV로서 SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막의 0.309 eV에 비해 매우 작았으나, 450°C 이상에서의 활성화에너지는 0.147 eV 이었다. Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막의 경우 450°C 이하에서는 Zn에 의해 생성되는 부분전자준위 (localized electron state)를 통한 space charge conduction과 Frenkel-poole emission, hopping 등이 주된 전도매커니즘으로 작용을 하지만 450°C 이상에서는 부분전자준위에 의한 전도와 더불어 Thermally assisted tunneling에 의한 전도가 동시에 발생하여 활성화에너지의 증가가 나타난다. Fig. 7에서 ITO/SiO<sub>2</sub>/ITO의 접촉구조에서 Zn의 첨가여부에 따라 나타나는 각각의 전도매커니즘을 band diagram을 이용하여 표현하였다.

## 5. 결 론

다공성 SiO<sub>2</sub>/ITO 이층박막의 전기적 특성을 복소임피던스법으로 관찰하고, 온도에 따른 전기적 특성변화로부터 나노 사이즈의 ITO/SiO<sub>2</sub>/ITO 구조에서 나타나는 전도매커니즘을 분석하였다. 스판코팅으로 제조된 SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막에서 실리카층은 ITO입자 사이의 기공에 주입되어, 실리카층과 ITO층이 서로 혼합된 조성을 갖는 박막이 형성되었다. SiO<sub>2</sub>/ITO의 이층막에서의 활성화에너지는 0.309 eV로 나타났고 300°C 미만의 저온영역에서 저항이 커서 임피던스에 의한 저항을 측정할 수 없었다. 이에 비해 Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막의 활성화에너지는 450°C 미만에서 0.077 eV, 450°C 이상에서 0.147 eV로써 SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막에 비해 매우 작았다. ITO/SiO<sub>2</sub>/ITO의 미세구조에서 절연체층을 통과하는 자유전자는 tunneling과 부분전자준위에 의한 전도매커니즘으로 설명된다. SiO<sub>2</sub>/ITO 이층막의 경우에 300°C 미만의 저온에서 Direct tunneling에 의한 전도가 발생하지만 전류량이 매우 적어서 전도도가 매우 낮게 관찰된다. Zn-SiO<sub>2</sub>/ITO의 경우 실리카층에 존재하는 Zn이온이 부분전자준위 (localized electron states)로 작용하는 space charge conduction이나 Frenkel-poole emission에 의한 전도가 발생하여 순수한 실리카의 경우보다 높은 전도도를 나타내었다. 측정온도가 상승함에 따라 450°C 이상의 고온에서는 Thermally assisted tunneling에 의한 전도의 비중이 커지면서 활성화에너지가 증가하는 것으로 관찰되었다.

본 연구결과 SIS (Semiconductor-Insulator-Semiconductor) 구조에서 절연체층에 존재하는 이온 첨가물에 의한 전도특성의 향상을 확인할 수 있었으며, 이러한 효과는 열에너지에 의한 기여가 상대적으로 적은 저온영역에서 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
2. H. Hanaoka, O. Ito, K. Kaneko and H. Kondo, *SID98 DIGEST*, **258** (1998).
3. J.D. Rancourt, *Optical Thin Films*, MacMillan Publishing Company (1987).
4. H. Anders, *Thin Films in Optics*, The Focal Press (1967).
5. H. Ishikawa, Y. Honjo and K. Watanabe, *Thin Solids Film*, **351**, 212 (1999).
6. D.R.J. White and Michael Mardigian, *Electromagnetic Shielding*, vol. 3, emf-emf control, Gainesville, Virginia (1988).
7. Yong-Wook Shin, Sang Woo Kim, Yong Bae Son and Ki Hyun Yoon, *Journal of Korean Ceramic Society*, **38** (1), 15 (2001).
8. I. Hamberg and C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys. Soc.*, **60** (11), R123 (1986).
9. J.C. Manifacier, *Thin Solid Film*, **90**, 297 (1982).
10. B.E. Conway, J. O'M. Bockris and R.E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (1999).
11. H.G.L. Coster, T.C. Chilcott and A.C.F. Coster, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **40**, 79 (1996).
12. B.L. Kuzin and D.I. Bronin, *Solid State Ionics*, **136-137**, 45 (2000).
13. H.W. Rhee, K.S. Chin, S.Y. Oh and J.W. Choi, *Thin Solid Films*, **363**, 236 (2000).
14. B.E. Deal, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-27**, 606 (1980).
15. S.M. SZE, *Semiconductor Devices-Physics and Technology*, Wiley (1985).
16. K. Eda, *J. Appl. Phys.*, **49** (5), 2964 (1978).
17. J.C. Anderson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9** (1), 1 (1971).
18. R.M. Hill, *Thin Solid Film*, **1**, 39 (1967).
19. G.F. Roberts and J.I. Polanco, *Phys. Status Solidi (a)*, **1**, 409 (1970).
20. M. Depas etc, *Solid-State Electronics*, **38** (8), 1465 (1995).