

유리 기판 위에 증착된 Al Doped ZnO 박막을 이용한 전자파 차폐 및 항균 특성의 동시 구현

최형진, 윤순길^a

충남대학교 신소재공학과

Simultaneous Realization of Electromagnetic Shielding and Antibacterial Effect of Al Doped ZnO Thin Films onto Glass Substrate

Hyung-Jin Choi and Soon-Gil Yoon^a

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daeduk Science Town,
Daejeon 34134, Korea

(Received April 14, 2016; Revised April 24, 2016; Accepted April 24, 2016)

Abstract: In this study, we intended to achieve both antibacterial properties and electromagnetic shielding using the Al-doped ZnO (AZO) films. FTS (Facial Target Sputtering) magnetron sputtering was used for the AZO thin films instead of the conventional RF sputtering because the FTS sputtering could avoid the damage for the plasma as well as fabrication of thin films with a high quality. The 300-nm thick AZO thin films grown on glass substrate showed a resistivity of about $7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ and a transmittance of about 90% at a wavelength of 550 nm. AZO thin films were investigated for the electromagnetic shielding effectiveness measured by 2-port network method at 1.5 ~ 3 GHz. The AZO (300 nm)/glass films showed an EMI shielding effectiveness of approximately 27 dB. An antibacterial effect was measured by the film attachment method (JIS Z 2801). The percent reductions of bacteria by AZO films were 99.99668% and 99.99999% against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, respectively.

Keywords: EMI shielding, Antibacterial activity, AZO, Sputtering

1. 서 론

현대사회는 전자기기의 급격한 발달로 다양한 전자기기의 사용이 증가하고 있으며, 이로 인한 전자파의 유해성은 지속적으로 보고되고 있다. 최근 전자파에 대한 국제적 허용 규제가 엄격해지고 있으며, 다양한 고성능 전자파 차폐재가 개발되고 있다 [1]. 현재는 널리 알려진 높은 전기전도도와 표면 반사율을 가지는 Ni,

Cu, Al, Zn 등의 전도성 금속재료를 사용하고 있다. 그러나 금속재료는 가공이 어렵고, 공기 중의 산소로 인한 부식 등에 대한 단점을 가지고 있다. 이러한 단점의 극복을 위하여 전도성 고분자 및 산화물, 탄소 재료 등 다양한 재료들에 대한 연구가 진행되고 있다 [2].

또한, 현재 널리 사용되고 있는 다양한 터치 스크린형 전자기기 사용 시 발생하는 터치패널의 박테리아 오염으로 인한 유해성 역시 문제점으로 지적되고 있다. 터치스크린 패널의 박테리아의 오염 방지를 위한 항균 필름은 Ag, Zn 등의 금속 나노 입자를 사용하여 상품화 되고 있으나, 투명도 저하 및 내구성, 체내 침투 시 인체 유해성 등의 문제점이 보고되고 있다 [3,4]. ZnO

a. Corresponding author; sgyoon@cnu.ac.kr

박막은 높은 가시광 투명도를 가지면서 전기적 특성의 조절이 용이하여 투명전도막 및 반도체, 태양전지 등 다양한 분야에 응용되어 왔다. 특히 ZnO는 산화물 박막재료 중에서 우수한 항균 특성을 가지고 있어 금속 나노 입자를 대체할 항균 필름재료로 각광받고 있다 [5].

본 연구에서는 고품질 박막 증착이 용이한 FTS (facial target sputtering) 법을 사용하여 Al doped ZnO 박막을 유리 기판 위에 증착하여 높은 투과성을 유지하면서 낮은 비저항을 구현하여 전자파 차폐 특성을 가지면서 우수한 항균 특성의 동시 구현에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 AZO 박막의 증착

일반적인 스퍼터링법과 달리 FTS 법은 그림 1에서 보는 것처럼 2개의 타겟이 마주보고 있으며, 기판과 타겟이 직각을 이루고 있다. 따라서 기판이나 박막에 플라즈마에 의한 데미지를 가하지 않기 위해 기판과 타겟이 동일선 상에 있는 on-axis 법에 비하여 고품질의 결정성이 우수한 박막을 증착할 수 있다.

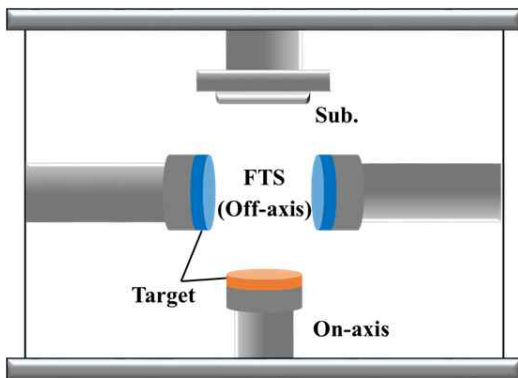


Fig. 1. Schematic image of FTS and on-axis.

Al doped ZnO (Zn: 98 wt%, Al: 2 wt%, AZO) 박막을 증착하기 위하여 AZO 타겟을 지름이 2 inch 형태로 1,500°C에서 4시간 소결하여 제작하였다. 증착을 위한 기판은 유리 기판 (corning eagle glass)을 사용하여 실험을 진행하였다.

FTS 방법을 사용하여 상온과 250°C에서 AZO 박막을 증착하였으며, 타겟과 타겟 사이의 거리는 8 cm, 타겟과 기판 사이의 거리는 또한 9 cm로 고정하였다. 1.5×10^{-3} torr의 증착 압력에서 Ar 분위기로 유지하면서 RF power는 200 W로 증착하여 특성을 평가하였다.

2.2 AZO 박막의 전자파 차폐 특성 측정

AZO 박막의 전자파 차폐 특성 측정을 위하여 먼저 4-point probe를 사용하여 박막의 전기적 특성을 확인하였다. 그림 2의 모식도와 같은 2-port network 방법을 사용하여 1.5~3 GHz 파장대역에서 전자파 차폐 특성을 측정하였다.

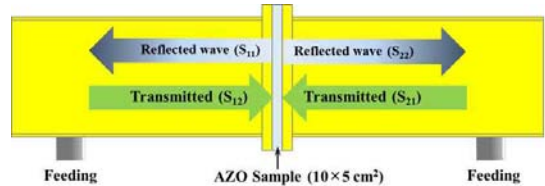


Fig. 2. Schematic image of EMI shielding efficiency analysis.

2.3 AZO 박막의 항균 특성 측정

AZO 박막의 항균특성은 필름밀착법 (JIS Z 2801)을 사용하여 FITI 시험연구원에서 대장균 (*E. coli*), 황색 포도상구균(*S. aureus*) 2가지 균주에 대해서 실시되었다 [7]. 2가지 균주를 접종 후 24시간 동안 필름이 없는 blank 상태와 유리 기판에 증착된 AZO 박막 위에 배양하여 증식된 균주의 수를 비교하여 AZO 박막의 항균 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착방법에 따른 AZO 박막의 특성평가

선행실험으로 on-axis 방법과 FTS 방법(off-axis)으로 AZO 박막을 증착하여 특성을 비교하였다. 그림 3은 일반적인 on-axis와 FTS 방법으로 동일한 조건에서 증착한 AZO 박막의 광학적, 전기적 특성을 보여준다. 증착 방법을 제외한 상온에서 동일한 조건으로 증착한 100 nm 두께의 AZO 박막을 비교한 결과 가

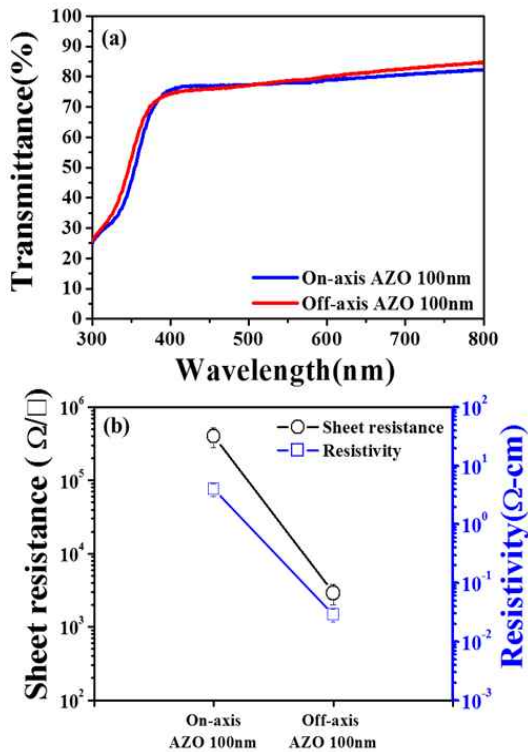


Fig. 3. Compare to AZO thin film deposited onto glass by on-axis and off-axis sputtering. (a) optical, (b) electrical properties.

시광 파장대역에서의 투명도는 약 80%로 매우 유사한 그래프를 보여준다. 그러나 면저항은 on-axis 방법으로 증착한 AZO 박막은 약 $4 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$ 가 측정되었으나, FTS 방법으로 증착한 AZO 박막은 약 $3 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$ 로 10^2 이상의 저항 차이를 보여준다. 이는 on-axis 방법으로 증착 시 발생하는 플라즈마 데미지에 의한 기판 및 박막의 손상과 증착 방법에 따른 박막의 성장 상태에 기인한 특성 차이로 판단된다 [6].

3.2 전자파 차폐를 위한 AZO 박막 제작

선행실험을 통하여 FTS 방법으로 증착한 AZO 박막의 특성이 보다 우수한 것을 확인하였다. 그러나 전자파 차폐가 가능할 정도의 금속과 유사한 낮은 비저항 특성을 얻지 못하였기에, 증착온도와 RF power를 높여서 AZO 박막이 결정화되도록 실험을 진행하였다. 그림 4에서는 250°C의 온도에서 증착한 AZO 박막의 두께에 따른 투명도와 전기적 특성을 보여준다. 투명도

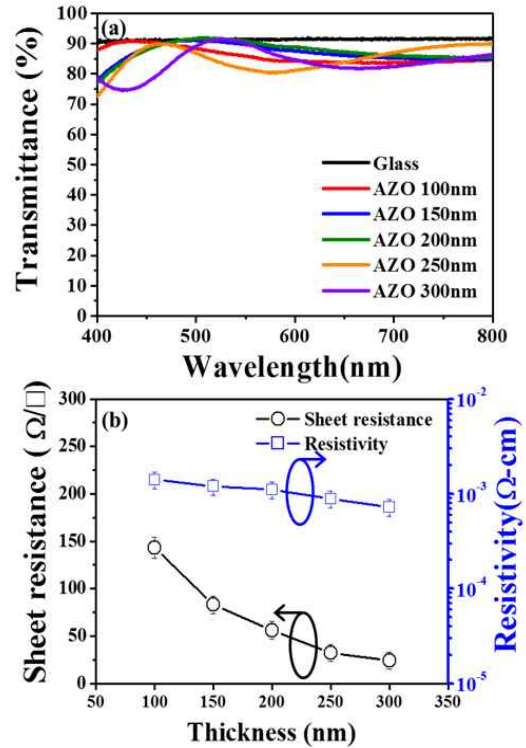


Fig. 4. Optical and electrical properties of the AZO thin films deposited on glass substrate at various thickness. (a) optical, (b) electrical properties.

의 경우 AZO 박막의 두께가 증가할수록 평균 수치가 감소하는 경향을 보이고 있으나, 가시광 파장대역에서 80% 이상의 투명도를 보여준다. 면저항은 박막의 두께가 증가할수록 143 Ω/sq.에서 약 24 Ω/sq.로 점진적으로 감소하였으며, 250 nm 이상의 두께에서 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 비저항 특성을 가지는 것을 확인하였다.

3.3 AZO 박막의 전자파 차폐 특성평가

250°C에서 증착한 AZO 박막을 통하여 전도체 수준의 낮은 비저항을 구현할 수 있음을 확인하였으며, 이러한 조건에서 증착한 다양한 두께에서 전자파 차폐 특성을 측정하였다. 1.5 ~ 3 GHz 파장대역에서 2-port network 방법을 사용하여 측정된 S-parameter를 이용하여 아래의 식으로 전자파 차폐율을 계산하였다.

$$10 \cdot \log(1/|S_{12}|^2) = 10 \cdot \log(1/|S_{21}|^2) \quad (1)$$

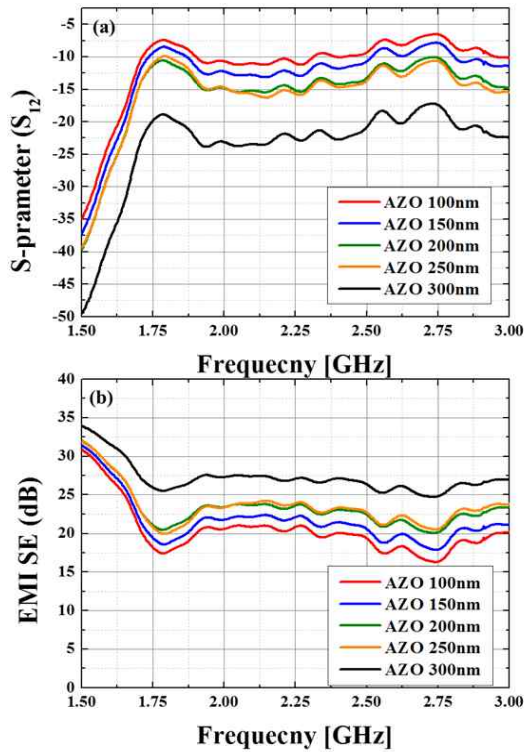


Fig. 5. EMI shielding properties of the AZO thin films deposited on glass substrate at various thickness. (a) S-parameter, (b) EMI shielding efficiency.

그림 5는 측정된 AZO 박막의 두께에 따른 S_{12} 수치와 전자파 차폐율을 보여준다. 앞서 AZO 박막의 두께가 증가하면서 비저항이 감소하는 것을 확인하였고, 이에 따라 S_{12} 수치 또한 박막의 두께가 증가하면서 감소하는 것을 확인하였다. 식 (1)로 계산된 전자파 차폐율 또한 AZO 박막의 두께가 증가하면서 차폐율이 증가하였으며, 300 nm 두께에서 가장 높은 약 27 dB의 평균 차폐율이 계산되었다. 이러한 결과를 통하여 AZO 박막의 전자파 차폐 특성을 확인하였으며, 추후 박막 두께의 변화 혹은 전기적 특성의 개선을 통하여 전자파 차폐 특성의 향상이 기대된다.

3.4 AZO 박막의 항균 특성평가

일반적으로 금속 나노 입자의 항균 특성은 널리 알려져 있으며, CuO, ZnO와 같은 산화물 나노 입자 역시 항균 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. ZnO의 항균 특성의 경우 균주의 배양 환경에 따라 차

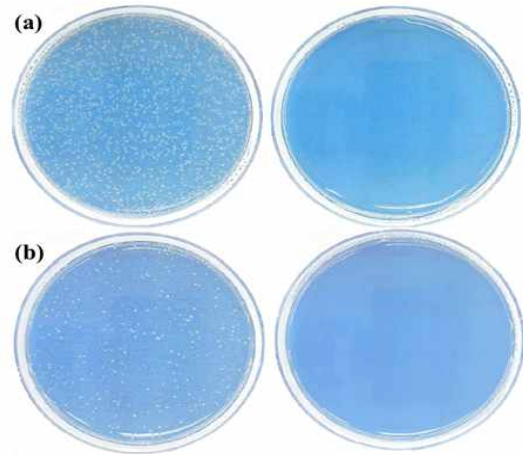


Fig. 6. Antibacterial activity of the AZO thin films deposited on glass substrate. (a) *E. Coli*, (b) *S. aureus*.

Table 1. Antibacterial activity of AZO thin films.

	<i>E. Coli</i>		<i>S. Aureus</i>	
	Blank	Films	Blank	Films
Start	1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4
After 24h	1.1×10^6	< 0.63	1.9×10^4	< 0.63
Reduction of Bacteria	-	99.99%	-	99.99%

이가 있으나, 일반적으로 3가지 메커니즘에 의해 항균 작용이 발생한 것으로 보고되고 있다.

ZnO 박막의 표면에 산소공공 (V_o)이 존재하는데 이때 대기 중의 수분과 반응하여 분해와 결합 반응이 진행되는 중에 활성산소인 H_2O_2 가 생성되면서, 활성산소가 박테리아와 반응하여 박테리아가 사멸한다 [8]. 다음은 ZnO 박막이 용액 내에서 Zn가 용해되어 Zn^{2+} 로 이온화되어 박테리아 내부로 침투하여 독성 작용을 일으켜서 박테리아가 사멸한다 [9]. 마지막으로 ZnO 나노 입자는 표면에서 양전하를 가지고 있는데, 박테리아 대부분은 표면이 음전하를 지니고 있어 정전기적 인력에 의하여 나노 입자와 박테리아가 흡착하고, ZnO 나노 입자가 분해되어 내부로 침투하여 박테리아가 사멸하게 된다 [10].

그림 6과 표 1에서는 필름밀착법을 사용하여 대장균과 황색 포도상구균에 대한 300 nm 두께의 AZO 박막의 항균 특성을 보여주고 있다. 24시간 동안 균주를

배양 후 그림 6 왼쪽의 시편이 없는 blank 상태와 비교한 결과 2가지 균주 모두 AZO 박막 위에서 증식하지 않고 대부분 사멸한 것으로 확인되었으며, 계산된 항균효과는 약 99.99% 이상으로 측정되었다. 이는 AZO 박막 또한 항균 특성을 가지고 있으며, 은이나 아연 등의 금속 혹은 ZnO 산화물에 버금가는 항균효과가 있음을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 FTS 방법을 사용하여 증착한 AZO 박막의 광학적, 전기적 특성을 확인하고, 전자파 차폐와 항균 특성을 평가하였다. AZO 박막의 전기적 특성과 전자파 차폐 특성의 향상을 위하여 FTS 공정을 사용하여 250°C에서 증착하였으며, 300 nm 두께의 AZO 박막이 가시광 파장대역에서 높은 투명성과 우수한 전기적 특성을 가지는 것을 확인하였다. 2-port network 방법을 통하여 측정된 1.5~3 GHz 파장대역에서 약 27 dB의 차폐 특성을 가지는 것으로 계산되었으며, 이는 AZO 박막의 전자파 차폐가 가능성을 보여준다. 또한 대장균과 황색 포도상구균에 대하여 일반적으로 사용되는 금속 나노 입자와 유사한 99.99% 이상의 항균 특성을 가지는 것으로 평가되었다. 이러한 결과를 통하여 AZO 박막을 사용하여 높은 투명성을 가지면서 전자파 차폐와 항균 특성의 동시 구현이 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

REFERENCES

- [1] S. S. Tzeng and F. Y. Chang, *Mat. Sci. and Eng.*, **302**, 258 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01824-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01824-4)]
- [2] D. Y. Kim, K. J. Yun, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 268 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1021>]
- [3] K. C. Song, S. M. Lee, T. S. Park, and B. S. Lee, *Kor. J. Chem. Eng.*, **26**, 153 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-009-0024-y>]
- [4] H. J. Choi, J. S. Choi, B. J. Park, J. H. Eom, S. Y. Heo, M. W. Jung, K. S. An, and S. G. Yoon, *Sci. Rep.*, **4**, 6271 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep06271>]
- [5] M. Arakha, M. Saleem, C. B. Mallick, and S. Jha, *Sci. Rep.*, **6**, 9578 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep09578>]
- [6] H. J. Choi, H. J. Jung, S. G. Hur, and S. G. Yoon, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 126 (2011).
- [7] K. Hiroki, *JIS Z 2801; Japanese Standards Association: Tokyo* (2000).
- [8] X. Xu, D. Chen, Z. Yi, M. Jiang, L. Wang, Z. Zhou, X. Fan, Y. Wang, and D. Hui, *Langmuir*, **29**, 5573 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la400378t>]
- [9] J. Pasuet, Y. Chevalier, J. Pelletier, E. Couval, D. Bouvier, and M. A. Bolzinger, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **457**, 263 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.057>]
- [10] A. B. Djuricic, Y. H. Lung, A.M.C. Ng, X. Y. Xu, P. K. H. Lee, N. Degger, and R.S.S. Wu, *Small*, **11**, 26 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201303947>]