미래선도기술
이슈분석보고서

광촉매 박막제조기술

PVD법에 의한 광촉매 박막제조기술 현황 및 경쟁력 분석

박장식, 동향정보분석팀

한국과학기술정보연구원
Korea Institute of Science and Technology Information
www.kisti.re.kr

미래선도기술 이슈분석보고서는 혁신형 중소기업 정보분석 지원사업의 일환으로 작성된 보고서로서, 유망 기술에 대한 이슈분석을 통해 국내 기업들이 자사에 적합한 사업아이템 발굴 기회를 극대화 하는데 목적이 있다. 이슈 분석 대상은 글로벌 동향 브리핑(GTB) 사업에서 축적한 약 10년간의 글로벌 모니터링 정보를 키워드 빈도분석 후 수요 조사를 통해 정하였다. 또한 국내외 연구개발동향, 산업동향 및 기술/실용화/파급효과 등의 측면에서의 이슈제기 및 분석을 해당분야 전문가와 공동으로 수행함으로서 수요자 중심의 보고서가 되도록 노력하였다.

2006 미래선도기술 이슈분석보고서

• 나노셀룰로오즈 보강 복합재료	• 광촉매 박막제조기술
• 차세대 하드디스크 HAMR	• 산업용 무선 필드버스
• 멀티페로익스(Multiferroics)	• P2P 네트워크
• 탄소나노튜브	• 센서네트워크 기술
• 휴대용 연료전지	• 온라인 게임
• 칩내장형 임베디드 기술	• 임베디드 기술
• 유전자 치료	• 십진 부동소수점 연산기
• 열화학적 복합전환 공정	• 게임산업
• 자기 냉장고	• 나노소재를 이용한 전자소자
• 유기 반도체 태양전지	• 유기반도체(Organic Semiconductors)
• 중전기기용 나노절연재료	• 공기오염센서
• 무선 통신망간의 간섭	• 위성항법시스템 시험장(GATE)
• 이동통신-무선랜 통합망의 보안	• 위성합법시스템 소프트웨어 수신기
• 해외선진국 반도체장비 기술동향	• 광촉매의 성능 및 응용 기술 현황
• 동유럽의 VoIP 사업현황	• 해외 선진국의 DMB/DAB 기술동향
• 지능형 자동차에 사용되는 텔레매틱스 기술동향	• 신약개발을 위한 RNAi 제품 현황
• 주요 선진국의 냉동•공조 기술 현황	• 해외 선진국의 위성항법 시스템 기술 동향
• 영상진단기기 및 초음파영상진단기기 제품 현황	• 최근의 게임시장 동향
• 해외 주요국의 디지털 전자제품 동향	•해외 주요국의 디지털 전자제품 동향

Contents

1 **서론**
기술의 개요 — 05
기술의 종류 및 특성 — 07
이슈 분석의 필요성 — 11

2 **본론**
국내외 연구개발 동향 및 시장전망 — 13
주요특허분석 — 15
산업의 응용분야 및 파급효과 — 18

3 **이슈분석 및 제기**
제품화을 위한 문제점 분석 — 20
시장에서 경쟁력 확보를 위한 문제점 분석 — 25

4 **결 론** — 28

참고 문헌 — 30

서론

1

- 기술의 개요
- 기술의 종류 및 특성
- 이슈 분석의 필요성

1 서론

기술의 개요

○ 광촉매는 광이 조사되면 반응을 하는 촉매로 광의 에너지를 흡수해서 높은 에너지준위에 여기되어서 그 에너지가 물질에 반응함으로 화학반응이 일어나게 된다. 이 광촉매 반응은 무기화합물에 의한 광분해반응으로 알려져 왔으며 1950년부터 연구되어 왔다.

○ 1960년대말에 산화티탄전극을 이용해서 광전극반응에 의해 태양광으로서 물을 분해해서 수소와 산소를 발생할 수 있다는 발견을 하였다. 석유쇼크가 있을 당시라 태양에너지로 광촉매를 사용해서 물이 분해시켜 수소연료를 발생시킬 수 있으므로 광촉매의 연구의 붐이 일어났다.

○ 1970연대의 후반부터 광촉매를 이용해서 유해물을 분해, 무해화할려는 연구가 일어나서 현재까지 광촉매는 유독한 약품을 사용하지 않고 광을 이용하는 것으로 분해하기 어려운 여러 가지의 화학물질을 안전하고 쉽게 분해할수 있는 환경에 해를 주지 않는 환경정화재료로서 각광을 받고 있다. 최근에는 광촉매의 실용화의 진보는 놀라운 발전을 보여주고 있다.

○ 광촉매는 반도체의 또 다른 응용이라고 할 수 있다. 반도체는 전기전도도가 금속과 절연체의 중간정도의 것으로 실온에서는 대부분의 전자는 가전자대에서 원자핵에 의해서 속박되어 있으며 열, 광 및 전자에의해서 외부의 자극을 받아서 전도대에 여기되며 전자는 자유롭게 움직임으로 전기 전도도가 증가하는 구조로 되어 있다.

○ 현재 시판되고 있는 광촉매제품은 거의 대부분이 산화티탄(Ti02)가 사용되어지고 있으며 그 이유로서는 크게 4가지로 요약할 수 있다. 첫째는 광촉매 활성의 높다. 둘째는 물리적, 화학적으로 대단히 안정하다. 셋째는 무해무독이다. 넷째는 가격이 싸다

○ 표 1에서 이산화티탄만큼 광촉매 활성이 높은 재료는 없으며 산화아연이 조금 검토되고 있을 정도이다. 이산화티탄 광촉매의 가시광에 촉매기능을 할 수 있는 것이 검토되고 있다.

○ 이산화티탄의 제조방법은 주로 분말법과 습식법이 주류를 이루고 있으나 건식법으로 물리적인 박막코팅법인 PVD(physical vapor deposition)법을 이용해서 이산화티탄을 제작함에 의해 종래의 이산화티탄 제작법의 최대단점인 내구성의 향상과 박막의 투과도를 높일 수 있다. PVD법으로는 주로 스퍼트링법을 이용해서 산화티탄을 제작하고 있으나 체계적인 보고는 거의 없는 실증이다. 본 보고서는 스퍼트링법 의해서 얻어진 이산화티탄에 대한 자료를 비교, 분석, 검토함으로 광촉매 제품의 새로운 분야에 대한 시장개척과 상품화의 조기 실현에 기여할 것으로 예상한다.

[표 1] 주요 반도체의 밴드갭 자료

반도체	밴드갭	
	eV	nm
SnO_2	3.8	326
ZnS	3.6	344
CeO_2	3.4	365
ZnO	3.2	387
WO_2	3.2	387
TiO_2	3.2(아나타제), 3.0(루타일)	387, 413
$SrTiO_3$	3.2	387
SiC	3.0	413
ZnSe	2.6	477
CdS	2.42	512
Fe_2O_3	2.3	539
GaP	2.25	551
CdSe	1.7	729
GaAs	1.43	867
Si	1.11	1,120
Ge	0.66	1,880

1 서론

기술의 종류 및 특성

○ 현재 일반적인 광촉매용 이산화티탄의 제조방법에는 크게 3가지로 나누며 분말제조법, 습식법 및 건식법이다.

가. 분말제조 방식법

○ 광촉매 의 분말제조법으로는 황산법과 염소법으로 제조하고 있다. 석원산업을 제외한 대부분의 일본 업체들은 오래 전부터 사용하여 오던 황산법 설비를 그대로 사용하고 있다. 또한 황산법은 미세입자를 제조하는데 용이하기 때문에 광촉매용 산화티탄은 주로 황산법으로 제조하고 있다.

○ 특히 광촉매용 플랜트는 소규모 다목적 플랜트로 제작되어 그 플랜트에서 다른 용도의 산화티탄도 생산할 수 있도록 하고 있다. 광촉매용으로 사용되는 산화티탄의 결정구조는 대부분 아나타제형으로 입자의 크기가 10nm 정도인 초미립자가 사용되고 있다. 산화티탄의 결정구조는 아나타제형, 루틸형, 부루카이트형의 3종류가 있다(표 1).

○ 분말제조 방식에 의해서 제조된 광촉매는 대부분 코팅액 또는 염료로 도포하여 사용하고 있으며 이때 사용되는 프라이머는 기재를 광촉매의 산화력(분해력)으로부터 보호하고 광촉매의 부착력을 향상시키기 위하여 사용된다. 광촉매만 도포하게 되면 강도가 약하고 박리되기 쉽기 때문에 일반적으로 실리카등과 같은 바인더를 혼합하여 접착력을 높이고 있으며 광촉매의 안정화 및 박리 방지를 위하여 가열한다

나. 습식법

○ 습식법에는 졸겔법이 있으며 할로겐화합금속의 가수분해에 의해 금속수산화물을 만들어서 딥코팅(dip-coating)혹은 스핀코팅(spin-coating)의해 기판에 도포해서 박막형태로 제조해서 성형, 열처리함에 의해서 산화티탄인 금속산화물을 얻는 방법으로 바인더를 사용하지 않는다.

○ 이산화티탄박막 광촉매를 성형하는 경우 처리대상의 물질이 기상, 액상, 고체 상 의 차이에 따라 형성되는 박막의 초미세구조가 다르다. 기체의 경우 될 수 있는 되로 박막의 비표면적을 크게해서(다공질화) 박막내부까지 가스의 확산이 일어나기 쉽게 하며 액상의 경우에도 다공질의 박막에 의해서 미공내에 용매가 침투하기 용이하도록 하며 대상 분해물에 대응해서 박막의 초미세구조의 구조제어가 필요하다. 습식법의 경우에는 이 초미세 구조의 제어가 비교적 용이하나 제조된 박막의 내구성이 약한 문제점이 있다.

다. 건식법

(1) 스퍼트링법의 개요

○ 건식법으로는 대표적인 성막법으로 스퍼트링법이며 그림 1과 같이 스퍼터링(sputtering)은 높은 에너지를 갖는 이온이 타겥에 충돌하여 타겥표면으로 부터 원자들이 떨어져 나오는 메커니즘으로 설명되어질 수 있다. 이 증착 방법은 Al, Al 합금, Pt, Au,그리고 W 과 같은 금속 박막의 증착에 많이 사용되며 이 외에도 SiO2와 같은 비전도성 물질의 증착에도 사용할 수 있다.

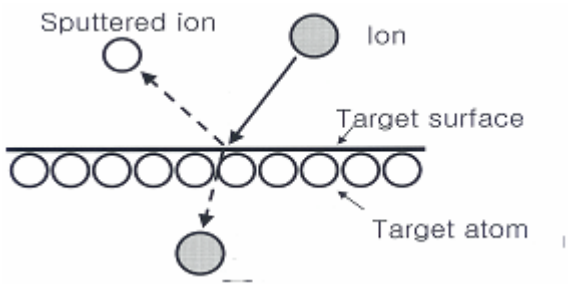
- 스퍼터링 공정은 먼저 이온들이 생성되어 타겟쪽으로 이동을 하게되고 이동한 이온은 타겥에 충격을 가하게 되며, 이러한 작용을 받은 타겥의 원자들이 타겥으로부터 떨어져 나와 기판쪽으로 이동하게 된다. 이렇게 이동한 원자들은 기판위에서 응축하게되고 결국에는 얇은 박막을 형성하게 된다.
- 제작된 박막은 치밀하고 부착력이 있으며 넓은 기판면적에 균일하게 박막을 형성할 수 있는 장점이 있으므로 현재 LCD, PDP, 유기EL 등의 디스플레이뿐만 아니라 반도체 공정에서도 필수적인 공정으로 사용되어 지고 있으므로 산화티탄의 광촉매 박막제작 공정에는 적용하기가 용이한 장점을 가지고 있다.

○ 스퍼트링공정에 의한 박막제작법은 일반적으로 타겥하부에 자석을 설치해서 자기장을 인가함으로 방전의 발생을 용이하게 할수 있는 마그네트론 스퍼트링법 (magnetron sputtering)을 사용한다. 그림 2는 마그네트론 스퍼트링의 개략그림을 나타낸 것이다.

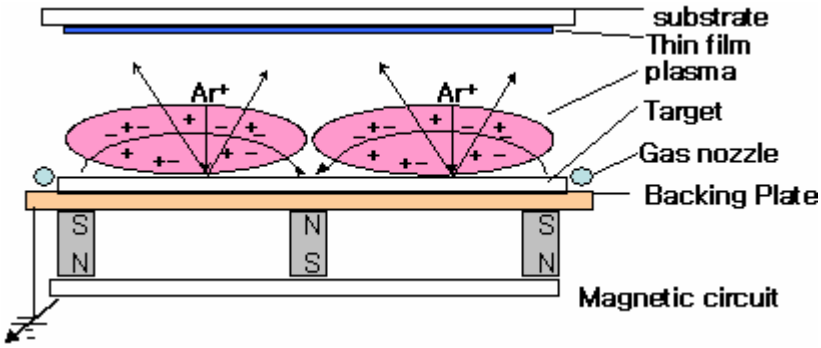
-냉각수가 주입되는 배킹플레이트(backing-plate)상부에 타겥을 본딩하고 그 하 부에 자기회로(자석으로 구성된 회로)를 설치해서 타겥의 상부에 자기장과 전기장을 형성해서 전자가 타겥상부에서 사이클로이드(cycloide)운동을 함으로 주입된 가스가 이온화되어서 플라즈마가 발생한다. 플라즈마 중의 알곤이온이 타겥이 충돌해서 타겥의 원자 혹은 분자상태의 입자가 발생하여 기판으로 날아가서 부착하게 된다.

-스퍼트링현상을 이용하면 증착이 곤란한 고융점재료와 화합물은 비교적 쉽게 코팅이 가능하게 된다. 대면적의 유리기판 상부등에 산화티타늄을 코팅하는 경우, 굴절율이 높은 재료임으로 광의 간섭에 의한 색무뉘를 방지하기 위해서 박막이 균일하게 제작하는 것이 중요하다.

-스퍼트링방식에는 DC모드 와 RF모드가 있으며 DC모드는 티탄(Ti) 타겥으로 산소가스를 사용해서 이산화티탄을 제작하며 RF모드는 이산화티탄 타겥을 사용해서 반응성가스를 미량 조절해서 이산화티탄을 제작하며 DC 모드에 비해서 이산화티탄 박막제작이 용이하나 이산화티탄 타겥의 제작을 위해서 분말 이산화티탄이 필요하다.



[그림 1] 스퍼트링 현상



[그림 2] 마그네트론 스퍼트링 방법의 개략그림

(2) 스퍼트링법에 의해 제작한 박막의 구조

○ 직류(DC) 혹은 고주파(RF)의 플라즈마를 이용함으로 일반적으로 박막성장표면은 기판 온도가 약 300℃에서는 아나타제 이며 600℃이상 에서는 루타일제, 300~600℃ 사이에서는 아나타제와 루타일제가 혼재해 있다.

○ 그러나 기판이 플라즈마의 라디칼과 이온의 영향을 받으므로 성막조건에 따라 무가열의 기판(〈50℃)상에서도 루티칼의 구조의 산화티타늄박막의 성장이 가능하며 또한 고온(200~400℃)의 기판에서도 100%아나타제구조의 다결정 박막을 형성하는 것이 가능하다는 보고가 있다.

○ 스퍼트링법에 의해서 제작한 박막은 치밀하고 기판에 대해서 부착력이 높으므로 유리기판에 내구성이 높은 박막의 제조와 무가열의 고분자필름상에 성막등의 실용화되어 사용되어 지고 있다.

(3) 스퍼트링 장비의 형상에 따른 분류

○ 스퍼트링 장비의 종류에는 형상에 따라 크게 3가지로 나눌 수 있다. 뱃치형 (batch type), 인라인형(in-line type), 클러스터형(cluster type)이다.

- 뱃치형은 그림 3이며 하나의 쳄버내에 기판을 탑재하며 인라인형은 그림 4이며 기판을 연속적으로 투입하여 대량생산의 장점을 가지며 클러스터 형은 그림 5이며 TFT-LCD 혹은 반도체 제작에 주로 사용되며 중앙의 기판운송부가 각 공정쳄버로 기판을 운송하여 공정을 수행하며 가격이 비싼 편이다.

[그림 3] Batch 스퍼터링 시스템

자료 출처: 한국, 아바코

[그림 4] 인라인형 스퍼트링 장치

자료 출처: 일본, ULVAC

[그림 5] 클러스트형 In-line 스퍼터링 장치

자료 출처: 한국, 선익사

1 서론

이슈 분석의 필요성

○ 종래의 제조법에 의해서 제작된 광촉매 제품은 내구성이 부족하고 투과율이 낮은 것이 가장 큰 단점이며 스퍼트링법에 의한 산화티탄 광촉매 제품은 이러한 단점을 극복할 수 있는 우수한 방법이지만 이것에 대한 구체적 분석, 검토한 자료는 거의 없는 실정이다.

○ 본 보고서를 통해서 스퍼트링법에 의한 이산화티탄 연구개발 현황, 시장, 국내외 특허분석, 제품화의 이슈 사항에 대한 분석, 검토를 통해서 스퍼트링법에 의한 새로운 광촉매 제품 분야를 개척하는 자료로 활용될 수 있을 것으로 예상한다.

본론

2

- 국내외 연구개발 동향 및 시장전망
- 주요특허분석
- 산업의 응용분야 및 파급효과

2 본론

국내외 연구개발 동향 및 시장전망

가. 국내외 연구개발 동향 및 전망

○ 스퍼트링법에 의한 광촉매의 산화티탄 제조법에 대한 연구개발은 크게 3분류로 진행되고 있다. 광촉매 특성향상, 광촉매의 제품화 및 가시광선 영역에서 촉매 활성화이다. 일본에서 광촉매 제품의 70% 이상의 생산을 주도함에 따라 연구개발도 일본에서 주도적으로 추진하고 있는 경향이다.

○ 2006년 일본의 우쯔노미야 대학의 이시이교수는 산화티탄 박막을 100 Pa의 높은 압력에서 80nm/min 높은 성막속도로, Ar 가스 300sccm에 산소 2sccm을 주입해서 루타일과 아나타제의 폴리크리스탈 로 제작했으며 높은 광촉매의 활성도를 얻었다(특성향상 측면).

○ 일본 도요타중앙연구소는 종래 산화티탄에 질소를 도핑함으로 가시광영역에서 광촉매기능을 하는 것을 발견했다.(가시광선 활성화)

- 질소원자를 도핑한 산화티탄은 에너지 밴드갭이 좁아짐으로 가시광에서도 전자, 홀이 생성하기 쉬워 표면에 수산 래디칼, 활성산소를 만들어 아세트알데하이드 및 메틸레블루 용액을 분해할 수 있는 활성도가 높아 졌으며 친수성(젖음성)의 향상도 확인되었다.

○ 2001. 7월 청산학원 Y. Shigesato 교수와 아사히글라스 중앙연구소는 광촉매와 반사방지 기능을 함께 갖는 이산화티탄 박막을 개발했다. 내구성과 반사 방지를 위해 두꺼운 산화규소막으로 피복하고 두께방향으로 나노미터 수준의 간극이 생기고 아래의 이산화티탄층이 광촉매기능을 발휘한다. 빌딩의 창유리, 쇼윈도우용, 디스플레이등에서 이용이 기대된다.(제품화)

- 고속의 마그네트론 스퍼트링법으로 이산화티탄과 실리카의 막을 적층했다. 맨바깥층에 통상보다 한 자릿수가 더 두께운 100~200nm 내마모성이 있는 무정형실리카막을 만들었으며 미세한 구멍을 막두께 방향으로 만들었다. 반사율이 4.5%이고 무색이다.

○ 2001. 8월 일본의 청산학원의 Y. Shigesato교수는 독일의 프라운호퍼연구소와 특수한 고속 스퍼트링법으로 산화티탄 무정형으로 성막해서 소성(300~600℃)으로 치밀한 결정으로 변화시켜 1000억엔의 시장인 건축용 및 자동차용 창유리에서의 실용화를 위해 개발을 추진하고 있다. (제품화)

나. 시장 전망

○ 스퍼트링에 의한 광촉매 박막이 1차적으로 건축용 유리에만 적용되더라도 시장규모는 대단히 크다. 건축용 유리에 광촉매 박막을 코팅했을 때 유리 가격의 100%의 부가가치를 가져올 수 있을 것으로 가정하고 시장성장율을 년 5%으로 예상한다.

[표 2] 광촉매 박막 건축용유리 시장

	2006년	2009년	2012년
국내	6,500	7,500	8,600
세계	100,000	120,000	140,000

자료 출처: 유리 신문

2 본론

주요 특허 분석

가. 국내 주요 특허 분석

○ 2004년에서 2005년까지 출원된 스퍼트링법에 의해 제조된 이산화티탄 박막에 관한 특허는 주로 졸겔법에 의한 것이 많고 스퍼트링법에 의한 특허는 2건이다.

○ 한국과학기술원에서는 반응성 스퍼트링법을 이용해서 종래(~380nm)에 비해 가시광선(~420nm)에서 반응성이 높은 광촉매 박막을 제작했다.
- Ti 타겥에 Ar 과 N2, CO2, CO 및 O2 등의 반응성 가스로 스퍼트링법에 의해 박막제작 후, 500℃ 온도의 열처리의 결정화로 TiO2-x-zCxNz의 이산화티탄계 광촉매 및 자성물질을 제조했다.
- 이 재료는 순수한 산화티탄에 비해서 가시광영역 광촉매이며 아나타제 작은 결정구성으로 광촉매 효율 및 자정능력이 매우 우수한다.

○ 한국산업기술대학교에서 발명한 광촉매 박막은 모재(포리머, 글래스 등)와 이산화티탄 광촉매 사이에 금속중간층(Ti, Al, Cu)을 삽입시킴으로서 이산화티탄 광촉매와 모재간의 밀착력을 높이고 증착 공정을 단순화 하는 것이다.

나. 해외 주요 특허 분석

○ 1996년에서 2003년까지 해외에서 출원된 특허는 약 23편이며 일본, 미국, 프랑스에서 각각 21편, 1편, 1편이며 일본에서 연구,개발이 활발하게 추진되고 있다.

○ 출원된 내용별로 보면 크게 광촉매 성능향상, 광촉매를 이용한 제품제작 및 가지광선 영역에서 광촉매 활성향상의 3종류로 분류할 수 있으며 성능향상을 위해서는 결정화와 활성도 향상에 의한 방법을 사용하고 있다.

○ 광촉매의 성능향상을 위해서는 Toto사(JP-0155844)에서는 5w /cm2 고전력으로 산화티탄의 입자의 결정화를 높였으며 Sony Chem. Corp사(JP-0144017)에서는 낮은 스퍼트링 전압으로 산화티탄에 충격을 낮추어서 광촉매의 활성도를 향상하였다.

[표 3] 국내 주요 특허(2004~2005)

출원인	출원번호	출원일	출원국	발명명칭
한국과학기술원	10-2005-0035184	2005-4-27	한국	C와 N으로 도핑된 박막형 이산화티탄계 광촉매 및 자성물질과 그 제조 방법
한국산업기술대학교	10-2004-0034472	2004-5-14	한국	금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅재 및 그 제조방법

[표 4] 해외에서 출원한 특허의 내용별 분류(1996~2003)

내용별 분류		출원 번호
광촉매 성능향상	결정화	US-0477195, JP-0155844
	활성도	JP-0144017, US-0630777 EP-0115095, US-0990984 EP-0114185, JP-0365140 JP-0301475, JP-0213545
	기능성	JP-0252885
광촉매 제품		JP-0323178(멤브레인), US-0511677(건축용유리), US-0221875(다층박막), JP-0377366(미러), JP-0322312(멤브레인), JP-0271106(오물제거), JP-0252885(다층박막) US-0613726(다층박막)
광촉매의 가시광선역 활성화		US-0062413, JP-0073972, JP-0182270, JP-0252884, JP-0247308

○ 유리에 광촉매특성을 갖게하기 위해서 Asahi Glass(JP-0377366)는 미러에 (TiO2/SiO2) 박막을 적용했으며 Saint-Govain Glass(US-0511677)에서는 투과율이 우수한 산화티타늄으로 건축용유리에 적용했다.

○ 이산화티탄의 박막에 N, Ru, Au, Pt 및 Cr을 주입함으로 가시광선영역에서 광촉매 활성화를 하였다.

[표 5] 해외의 출원된 특허일람(1996~2003)

출원인	출원번호	출원일	출원국	발명명칭	내용
Yasakawa Electric. Corp.	JP-0323178	2003 -09-16	일본	Titanium oxide photocatalytic membrane and its preparing methode	제품
Saint-Gobain Glass	US-0511677	2003 -04-16	프랑스	Substrate with a self-cleaning coating	제품
Furukawa Co. Ltd	JP-0073972	2003 -03-18	일본	Device and method for production visible-light-responsive titanium ioxide-based photocatalyst	가시광
Y. Toshio	US-0221875	2002 -09-16	일본	Coating composition, coating film thereof, antireflection coating, antireflection film, image display, and intermediate product	제품
G. Lethcia	US-0477195	2002 -05-15	미국	Substrate with a photocatalytic coating	성능
Sony Chem Corp	JP-0144017	2002 -05-20	일본	Sputtering system and sputtering methode	성능

2 본론

산업의 응용분야 및 파급효과

가. 기존의 방법에 비해 내구성이 우수, 투과율이 높음

- 건축자재분야의 유리 및 자동차용우리에 적용하여 부가가치 창출 가능하다.
- 타산업분야(도로, 주택설비등)에 적용범위 확대 가능하다.

나. 재료, 공정 및 장비 산업분야의 활성화

- 티탄 및 산화티탄 재료의 타겥산업의 활성화와 반응성 스퍼트링 공정개발에 필요한 인력양성으로 새로운 고용을 창출한다.
- 디스플레이, 반도체 장비업체 혹은 이산화티탄 박막 전용 장비제작업체의 출현으로 장비산업이 활성화된다.

이슈 분석

3

| 제품화을 위한 문제점 분석

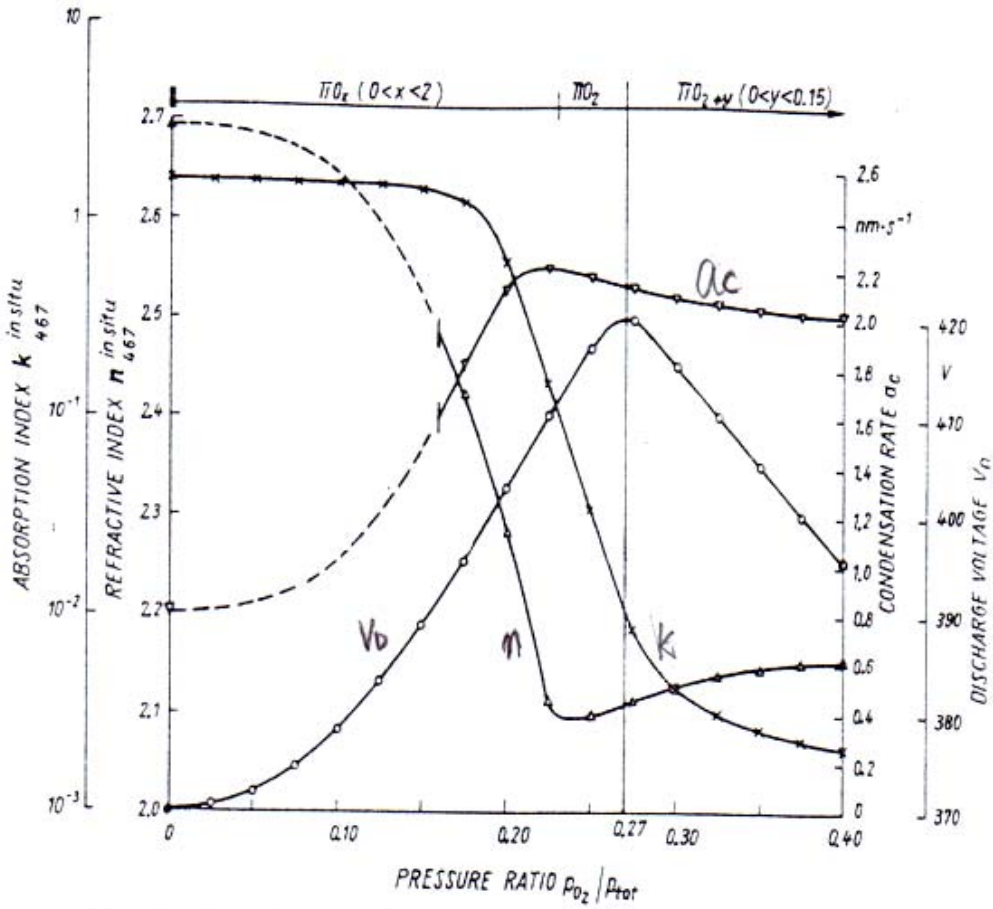
| 시장에서 경쟁력 확보를 위한 문제점 분석

3 이슈분석

제품화을 위한 문제점 분석

가. 기술에서 최근 또는 향후에 이슈가 되는 내용

(1) 산화티탄의 박막의 성막속도.



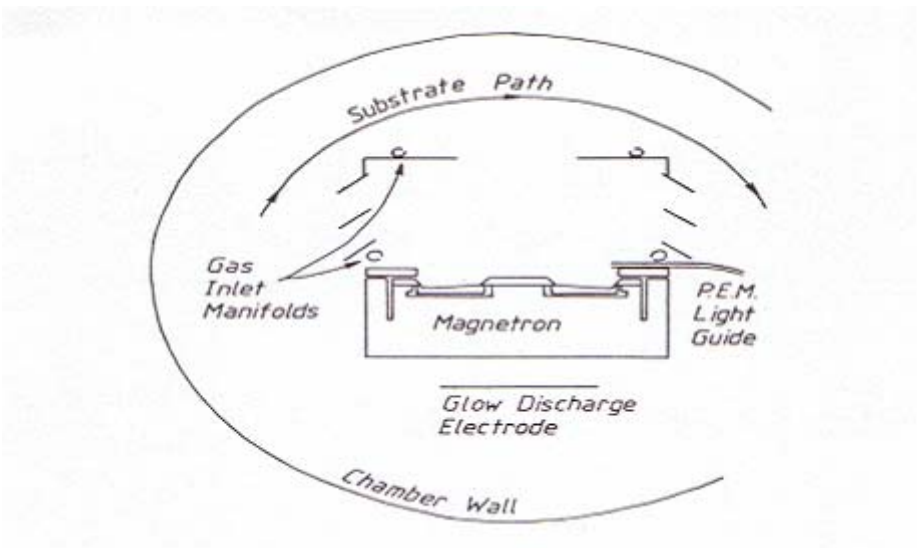
Refractive index (▽) and absorption index (△) (λ = 467 nm; *in situ* measurement) of TiO_x films. with condensation rate (×) and discharge voltage (○), as functions of the pressure ratio p_{O_2}/p_{tot}.

[그림 6] 산소유량에 대한 성막속도 (x 표시가 성막속도임.)

자료 출처: S. Schiller et. al., Thin solid films, 72, 475, (1980)

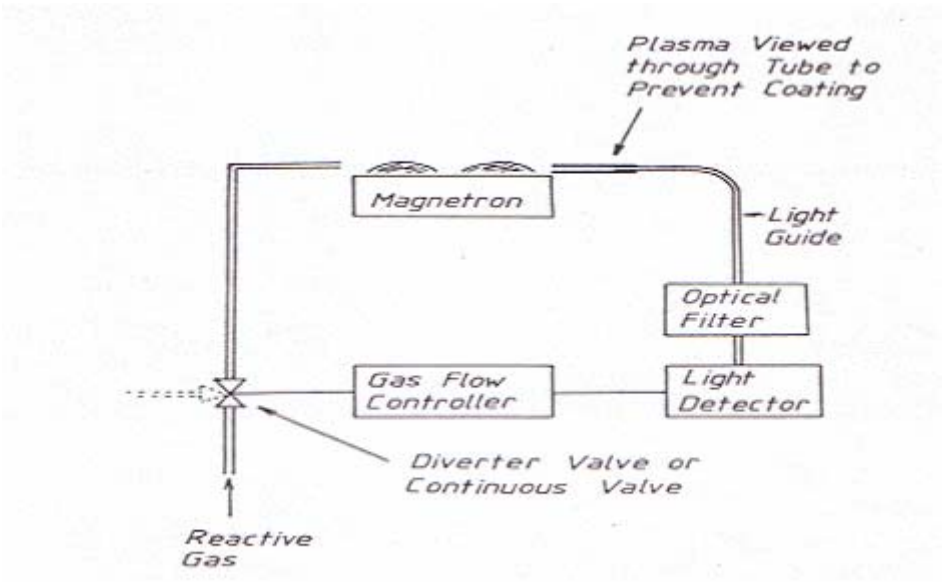
○ 스퍼트링법에 의해서 티탄(Ti)타겥을 반응성으로 스퍼트링할 때에는 타겥이 산화됨에 따라 급격히 박막 성막속도가 낮아 진다. 그림 6은 전체압력에 대해서 산소압력을 높임에 따라 박막 성막속도의 변화를 보여준다. 티탄 타겥의 성막속도에 비해서 타겥이 완전 산화될 때의 성막속도는 약 10%이하에 불과함으로 목표의 성막두께를 얻기 위해서 티탄의 10배이상의 시간이 필요하게 된다. 실제 필요한 이산화티탄 박막은 TiOx (x=2) 임으로 적절한 산소를 주입하여서 성막하는 것이 산회티탄의 제작시간을 단축하게 된다. 그러나 산소유량은 종래의 가스유량조정기(MFC)로 미세조정으로는 가능하지 않아서 PEM(plasma monitoring system)시스템을 사용하게 된다.
- PEM 시스템을 사용하면 TiOx (x=2) 제작하는 걸리는 시간은 티탄의 2배에 불과함으로 PEM 시스템을 사용하지 않을 때에 비해서 5배 성막속도를 향상할 수 있다.

○ 반응성 가스인 O2 을 주입해서 산화된 이산화티탄 박막을 제작할 경우에는 적절하게 가스량을 조절할 수 있는 PEM(plasama emission monitoring)시스템이 도입이 필요하다.
- 스퍼트링 장치의 타켙 인접한 위치에 그림 7와 같이 광측정기(PEM light guide)를 설치하고 방전공간에서 TiOx 입자로부터 방사하는 일정한 광파장의 광량을 측정한다.
- 여기된 TiOx에서 방사하는 파장의 광량이 일정하게 되도록 그림 8과 같이 응답속도가 빠른 밸브(diverter valve or continous valve)를 사용해서 O2 의 미세한 가스량을 조정한다.



[그림 7] Plasma emission monitoring(PEM) control sysyem

자료 출처: R. P. Howson et. al. J. Vac. Sci. Technol., A7, 1230, (1989)



[그림 8] Deposition system using PEM control

자료 출처: R. P. Howson et. al. J. Vac. Sci. Technol., A7, 1230, (1989)

(2) 산화티탄의 박막의 활성도 향상

○ 종래의 방법에 비해서 진공중에서 제작되는 스퍼트링법에 의한 이산화티탄 박막은 내구성과 투과율은 양호하나 두께는 얇아서 광촉매 활성도가 낮은 경향을 보이고 있어 광활성도를 높이는 공정개발이 필요하다.

○ 광촉매의 활성도를 높이기 위해서는 다음의 3가지 공정의 최적화가 필요하다. 첫째는 플라즈마 공간중의 방전전압을 낮추고 둘째는 성막할 때 전력밀도를 높이고 셋째는 높은 압력에서 박막을 제작하는 것이다.

- 스퍼트링법으로 이산화티탄을 형성할 때에는 주입된 산소가 플라즈마 중의 전 자를 포획하여 산소 음이온(0-)이 되어 타겥의 음전극으로부터 반발하여 기판에 충돌하면 형성된 이산화티탄 박막이 손상을 입어 활성도가 낮아짐으로 타겥으로부터 발생하는 음이온의 에너지를 줄여야 한다.
- 타겥인가 전압에 의해서 발생하는 음이온의 에너지가 결정되어 짐으로 타겥의 인가 전압을 낮추기 위해서는 자기회로에 의한 타겥표면에서 형성되는 자기장의 세기를 높여야 한다.

○ 플라즈마를 형성하는 가스의 압력(약 10-2 torr)이상으로 높이고 투입전력 밀도를 높여서 이산화티탄 박막의 경정생성이 용이하게 해서 광반응 활성도를 높인다.

나. 실용화를 위한 산업적 과제

(1) 가시광선 영역에서의 광활성화

○ 이산화티탄 광촉매는 높은 활성을 보이지만 3.2eV 비교적 큰 밴드갭을 보유하기때문에 광촉매로 작용하기에는 약 380nm보다 단파장의 자외선에는 약 3~4%정도밖에 함유되지 않으므로 산화티탄을 효율적으로 이용하는 데에는 한계가 있다. 태양광의 50~60% 를 점하는 가시영역(400~800nm)인 광을 효과적으로 이용할 수 있는 가시광응답형 산화티탄 광촉매가 개발되면 지구환경보전 및 잠재적 에너지 위기의 문제해결을 위해서 큰 전기를 마련할 것으로 보인다.

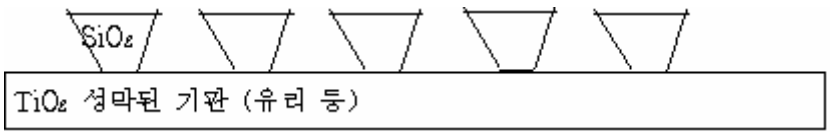
○ 가시광응답형 이산화티탄 광촉매개발을 위해서 금속이온 및 질소를 주입하는 것이 효과적이다.
- 이산화티탄 광촉매에 V 혹은 Cr 이온을 극미량을 주입하면 이산화티탄 밴드 흡수대가 장파장으로 이동하여 가시광 영역의 광을 흡수할 수 있게 된다. 이온주입의 경우에는 이산화티탄의 흡수대에는 변화가 없고 가시 영역에 새로운 흡수대가 출현하게 되는 것이다. 이것은 이종금속이온이 불순물단위를 형성함에 따른 흡수에 기초를 둔 것이다.
- 이러한 현상은 Ni, Mn, Cu, Zn, Nb 이온의 주입에도 관측이 되며 이것은 이온주입에 의해 격자결함이 도입되고 주입한 금속이온과 이산화티탄의 화학적 상호작용으로 나타나는 현상임이 확인되었다.
- 그러나 이온주입을 위해서는 장비가 고가이고 대면적의 유리기판 등의 처리 및 양산성을 고려할 때 실용성인 측면에서 문제가 될 수 있다. 이 대신에 높 은 전력에서 스퍼트링법으로 금속을 코팅하면 산화티탄의 박막에 높은 에너지 로 금속입자가 주입되는 효과를 가지므로 이온주입의 효과를 얻을 수 있을 것 으로 예상된다.

○ 이산화티탄 박막을 형성할 때 질소 가스를 주입해서 이산화티탄 박막중에 질소의 도핑작용에 의해서 가시광 응답형 산화티탄 광촉매를 제작할 수 있다.
- 아산화티탄 박막을 제작하면서 질소를 주입하면 공정조건에 따라서 질소는 산소와 치환하며 이산화질화티탄(Ti-O-N) 박막이 형성되게 되어 에너지 배드갭 이 줄어져서 가시광 영역으로 박막의 흡수율곡선이 550nm 까지 시프트 한다.

(2) 광촉매 박막 표면 오염

○ 산화티탄 박막이 코팅된 유리기판을 장기간 건축물 유리에 설치할 경우 내부에서 발생하는 먼지가 유리에 쌓이게 되면 광촉매의 기능이 떨어지게 되어서 장기간 사용하지 못하게 된다.

○ 먼지나 오염에 의해서 광촉매기능이 저하되는 것을 방지하기 위해서 이산화티탄 표면에 약 30nm 산화실리콘(SiO2) 박막을 코팅해 두는 것이 필요하다.
- 이산화티탄의 박막의 전면에 산화실리콘 박막을 전부 코팅하면 산화티탄 박막의 광촉매 기능을 잃게 됨으로 그림과 같이 산화실리콘의 박막에 구멍이 상부는 넓고 하부는 좁도록 성막한다.



[그림 9] 이산화티탄 박막의 외부 오염방지를 위한 구조

3 이슈분석

| 시장에서 경쟁력 확보를 위한 위한 문제점 분석

가. 응용제품의 확대를 위한 과제

○ 광촉매는 실내 공기정화, 실내냄새제거, 항균, 살균 및 오염방지 등 광촉매의 적용범위는 매우 광범위하며 스퍼트링법으로 제작한 광촉매 박막의 응용제품 확대의 과제는 첫째는 광촉매 박막의 성능 향상, 둘째는 시장에서 가격경쟁력 확보, 셋째는 정부의 친환경적인 광촉매 박막제품에 대한 지원이다.

나. 제품 경쟁력 확보를 위한 과제

○ 스퍼트링법으로 제작된 산화티탄 광촉매 박막은 내구성이 우수하고 투과율이 높아 건축용 유리, 쇼우윈도우 및 자동차용 유리 시장에서 고부가가치 제품으로 환영을 받을 것으로 예상된다.

○ 이러한 광촉매 박막이 성능적인 측면뿐만 아니라 대량생산을 위한 양산성의 측면에서 저렴하고 고성능의 광촉매용 재료, 공정 및 장비의 확보가 요구된다.

(1) 광촉매 박막재료

○ 광촉매 박막을 제작하기 위한 재료는 타겥(Ti 혹은 TiO2)과 가스(Ar, O2, N2)가 대부분을 차지한다. Ti (티탄)타겥에 Ar 과 O2 가스를 사용해서 이산화티탄 박막을 DC 모드 스퍼터링법으로 제작함으로 TiO2 타겥을 사용하는 것에 비해서 제작 재료비를 절감하고 산화티탄의 분말의 수입을 대체할 수 있다.

- Ti 타겥은 디스플레이, 반도체의 배선, 광학용으로 많이 사용되고 있으므로 가격이 싸고 품질이 우수한 장점이 있다.
- TiO2 타겥은 TiO2 분말을 압축 성형, 소성해서 재작하고 RF 모드의 스퍼트링법으로 미량의 산소를 주입해서 산화티탄의 박막을 제작함으로 공정의 제어가 용이한 점은 있으나 Ti 타겥에 비해서 3~4배 가격이 비싸고 RF 모드의 캐소드(방전을 발생시키는 부분)는 DC 모드 캐소드에 비해서 2~3배 가격이 높은 단점이 있다.

(2) 광촉매 박막제작공정

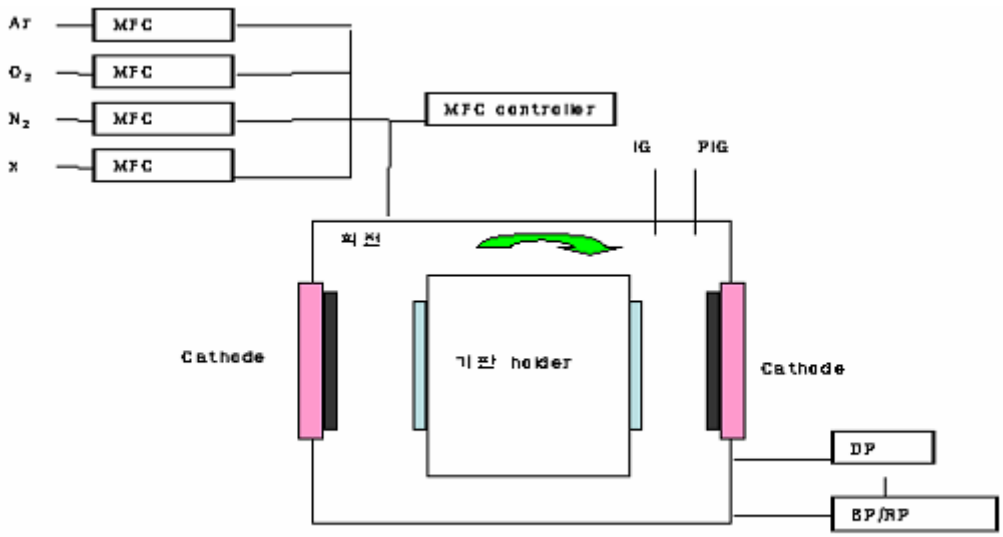
○ 반응성 스퍼트링법으로 티탄 타겥을 사용해서 이산화티탄 박막을 제작하면 산소유량이 증가 됨에 따라 급격히 박막의 두께가 감소하게 된다. 앞에서 기술한 PEM (plasma emitting monitor) 시스템을 사용해서 TiO2 로부터 방사하는 광량을 측정해서 산소량을 조정함으로 빠른 성막속도로 이산화티탄 박막이 가능하다.

(3) 광촉매 박막제작용 진공성막장비

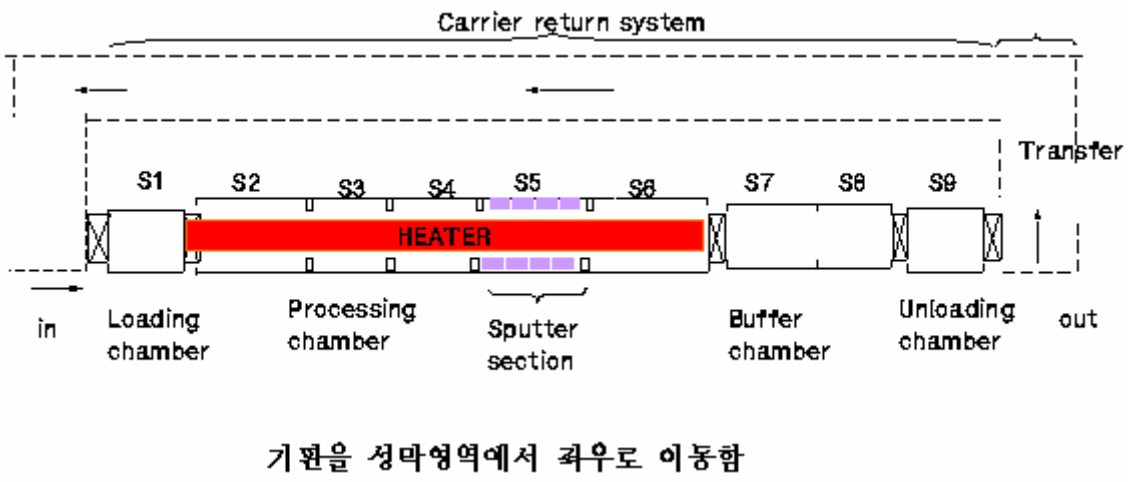
○ 이산화티탄 박막 제작전용 진공성막장비가 없으므로 저렴하고 효율적으로 제작하기 위해서는 디스플레이 및 반도체에 사용되고 있는 진공성막장비를 이산화티탄 박막제작용으로 적절하게 활용하는 것이 효율적이다.

○ 일반적으로 진공성막장비는 뱃치형, 인라인형, 클러스터형의 3가지 부류로 클러스터형은 가격은 고가임으로 초기투자비를 줄이기 위해 비교적 가격이 저렴한 뱃치형과 인라인형의 진공성막장비를 사용한다. 소형의 유리기판(1m:가로 x 1m:세로)에는 뱃치형, (1m x 1m)이상의 기판에는 인라인형 스퍼터링장비가 적절할 것으로 예상된다.
- 뱃치형과 인라인형 스퍼트링장비의 각각 장단점이 있지만 뱃치형은 유리기판을 장착한 기판홀더가 중앙에서 회전함으로 유리기판의 중앙부와 모서리부의 박막두께의 차가 발생하여 유리기판에 위치에 따른 색상차가 발생할 가능성이 있으므로 유리 기판의 크기의 제한이 있다.

○ 배치형 스퍼트링장비의 부품구성그림을 그림 3-5 에 보여진 바와 같이 쳄버부, 캐소드부, 진공배기부 및 가스공급부의 4부분으로 나눌 수 있으며 쳄버내부에 히터를 설치해서 200~300℃ 온도설정을 가능하게 함으로 별도의 베이킹로를 설치하지 않는다. 국내의 뱃치형 장비를 제작하는 업체가 다수 있으므로 저렴하게 제작할 수 있을 것으로 예상된다.



[그림 10] 뱃치형 스퍼트링장비의 구성개략도



[그림 11] 인라인 스퍼트링장비의 구성개략도

○ 광촉매용 박막을 제작하기 위한 인라인형 스퍼트링 장비의 구조는 PDP용 스퍼트링 인라인 장비를 아래 그림 11과 같이 쳄버구성을 적절하게 변경함으로 적용이 가능하다.

- 쳄버구성은 유리기판을 장착하는 Loading 쳄버, 공정(process)쳄버, Buffer 쳄버, Unloading 쳄버 의 4부분으로 구성된다. 그리고 유리기판은 Carrier return system을 통해서 Loading 쳄버로 되돌아 옴으로 연속적이고 자동으로 유리기판 코팅이 가능하다.
- 공정쳄버내에서는 유리기판을 연속적으로 투입하고 박막성막 영역에서 유리기판에 열을 가열해 주어서 온도를 일정하게 유지하면서 왕복으로 이동해서 일정한 두께의 이산화티탄 박막을 성막함으로 생산성을 높여 제작할 수 있다.

결론

4

4 결론

○ 스퍼트링법에 의해서 제작한 이산화티탄 박막은 진공중에서 제작됨으로 종래 방법의 단점인 내구성을 향상하고 투과율을 높일 수 있어 건축용, 쇼우윈도우 및 자동차 유리에 적용이 되면 고부가가치 제품으로 환영 받을 것으로 예상되며 국내의 약 7000억원의 건축용유리 시장에 참여할 수 있을 것이다.

○ 이산화티탄 광촉매 박막이 시장에서 경쟁력을 갖기 위해서는 광촉매 성능이 우수하고 양산성을 높여 저렴하게 제작해야 한다.
- 광촉매 박막의 성능을 우수하게 하기 위해서는 PEM 시스템을 사용해서 저전압, 높은 공정압력, 높은 전력으로 제작함으로 손상이 적은 결정성이 양호한 이산화티탄 박막을 고속으로 제작가능 하며 가시광선에서 광촉매 활성도를 갖기 위해서 Cr, V 및 N 원자를 이산화티탄 박막을 제작할 때 주입함으로 가능할 것으로 예상된다.
- 제품의 양산성을 높이기 위해서 티탄 타겥을 사용해서 제품의 용도에 적합하게 뱃치형 혹은 인라인형 스퍼트링장비를 이산화티탄 박막제작용으로 활용한다.

참고문헌

1. 한국과학기술정보연구원, “광촉매의 국내외 산업동향 및 업체별 사업화 추진전략”, 2001. 2
2. 日刊共業新聞社, "광촉매의 책“ 2002. 2
3. 한국과학기술정보연구원(신희덕), “산화티탄 광촉매의 기술개발동향“ 2003. 5
4. 정상철, “광촉매 박막제조기술 연구동향”, 전기전자재료 18권 9호, 15, (2005)
5. 박장식, 박상원, 김태우, 김성국, 안원술, “DC 마그네트론 반응성 스퍼트링법에 의해서 제작된 TiO-N 박막의 구조 및 광학적특성에 관한 연구”, 한국표면공학회 지, 37, 307, (2004)
6. EIC(한국기술거래소), “고순도 TiO2 의 제조 시스템”, 2004
7. KISTI, "광촉매의 국내외 산업동향 및 업체별 사업화 추진전략“, 2001. 2
8. KISTI(신희덕), "산화티탄 광촉매의 기술개발동향“, 2003. 5
9. 한국과학기술원(최원국외 4일), “C 와 N 으로 도핑된 박막형 이산티탄계 광촉매 및 자성물질과 그 제조방법”, 등록특허 10-0620076(2006. 8. 28)
10. ToTo機器, “結晶性酸化Ti 薄膜 高速成膜方法”, 출원2001-155844(2001. 5. 24)
11. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", Science, 293, 269, (2001)
12. Taga, "Visible photocatalysis of N-doped TiO2 by nanostructure modification", Materials Integration, 16, 34, (2003)
13. K. Ishii, K. Kurokawa, S. Yshiihara, "High rate deposition of titanium dioxide films with photocatalytic activities by gas flow sputter", IEICE Transactions on Electronics E87, 232, (2006)

저자소개

➢ 박 장 식

- 공학 박사
- 현, 미래엔지니어링 기술고문

➢ 한국과학기술정보연구원 동향정보분석팀