



# 광반응코팅이 만들어내는 기능성막과 응용

글 초치야 테츠오 부센터장 / 국립연구개발법인 산업기술총합연구소 선진코팅기술연구센터  
나카지마 토모히코 주임연구원 / 아마구치 이와오 주임연구원  
번역 유정훈 / 그린광학 사업개발그룹장

## 1. 처음

지속적 발전사회의 구축에는 고도정보화 사회를 지탱하는 정보·일렉트로닉스산업에 대한 저소비전력화, 무급전기 그리고 환경·에너지를 지배하는 각종 전지 등 그린 디바이스의 고기능·고성능화가 필요 불가결하다. 이들 전자 디바이스와 그린 디바이스는 금속, 수지, 세라믹으로부터 구성되고 있는데, 특히 세라믹소재는 금속조성, 결정구조, 캐리어, 스피ن 등을 제어하는 것에서 초전도, 투명도전, 절연, 유전, 이온전도, 형광 등 여러 가지 기능을 나타내는 재료로서 여러 분야에서 사용되고 있다. 또 종래 사용되어 온 벌크재료에서 박막, 나노재료라고 하는 형태제어는 디바이스 응용과 함께 신규기능발현의 관점에서도 매우 중요한 핵심 파라미터이기 때문에 레이저 어블레이션, CVD, 스퍼터링, 용액법 등 여러 가지 프로세스가 개발되어 있다. 이러한 각종 있는 박막코팅방법 중에서 화학용액법은 이종금속을 균일히 혼합할 수 있기 때문에 금속조성의 제어성이 좋고, 진공장치를 필요로 하지 않는 것에서 프로세스 비용의 삭감이 가능한 점, 그리고 용액을 혼합하는 것 만에서 여러 가지 조성을 가지는 재료합성이 가능한 등이 최대 특징이다. 따라서 용액법은 종래의 대량생산에서 고객니즈에 대응해야하는 다품종변량생산법으로서도 확장성에 우수하다. 한편, 용액법을 사용한 박막코팅에서는 일반적으로 유기금속화합물의 분해와 금



그림1 광MOD법의 개념도

속산화물박막의 결정성장에는 500℃이상의 가열처리공정을 요하기 때문에 내열성이 없는 금속·수지기판, 또 형광체 등의 고온프로세스를 가지는 재료에서는 직접 글라스기판상으로 결정화한 박막을 제작하는 것이 곤란했었다. 이러한 기능재료코팅에 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 등의 수지기판을 사용할 수 있으면 경량·저코스트에서 플렉시블한 디바이스 제작이 가능으로 된다. 또 유기 일렉트로닉스재료와의 하이브리드도 가능으로 되기 때문에 새로운 디바이스 이노베이션도 기대할 수 있다. 우리들은 이와 같은 관점에서 자외레이저에 의한 금속유기화합물의 광화학반응을 이용한 광반응코팅 방법, 광MOD(광 금속유기분해)를 개발했다.

본 방법의 특징은 종래의 용액법 특징에 더해, 1) 저온성장이 가능, 2) 패터닝이 가능, 3) 대기 중에서의 제막이 가능, 4) 경사조각막의 제작이 가능 등을 들 수 있다. 본 해설에서는 광MOD에 의한 여러 기능성 세라믹스 막의 프로세스와 그 특징에 대해서 소개하겠다.

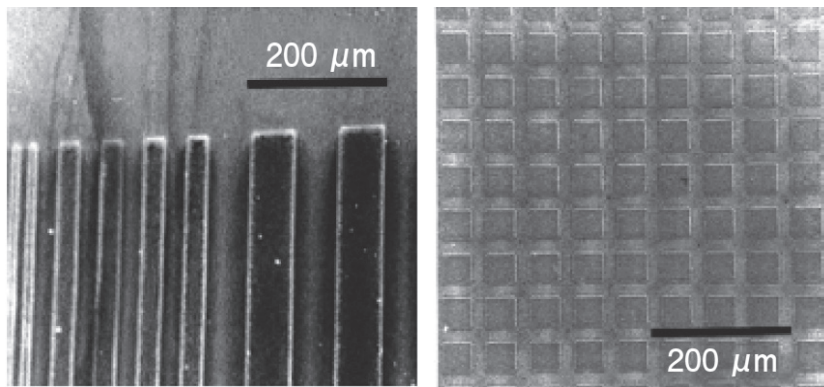


그림2 광MOD로 제작한 패턴 막

## 2. 광MOD에 의한 다결정 및 에피택셜 막 성장

광MOD는 그림1에 나타냈듯이 각종방법에서 금속유기화합물 혹은 나노입자용액 등의 전구체(前驅體)를 기재에 도포해서 건조, 또는 예비가열에 의한 비정질 산화물과 나노입자 막을 생성 후, 레이저 혹은 램프광을 조사하는 방법이다. 금속유기화합물과 나노입자는 레이저에너지와 반복주파수를 바꾼 다단계의 레이저 조사법에 의해 결정화한 금속산화물막이 성장한다<sup>1)</sup>. 또 포토마스크를 사용해서 조사 후, 용매 등에서 미조사부분을 제거하는 것에서 간편히 패턴막을 제작할 수 있다(그림2).

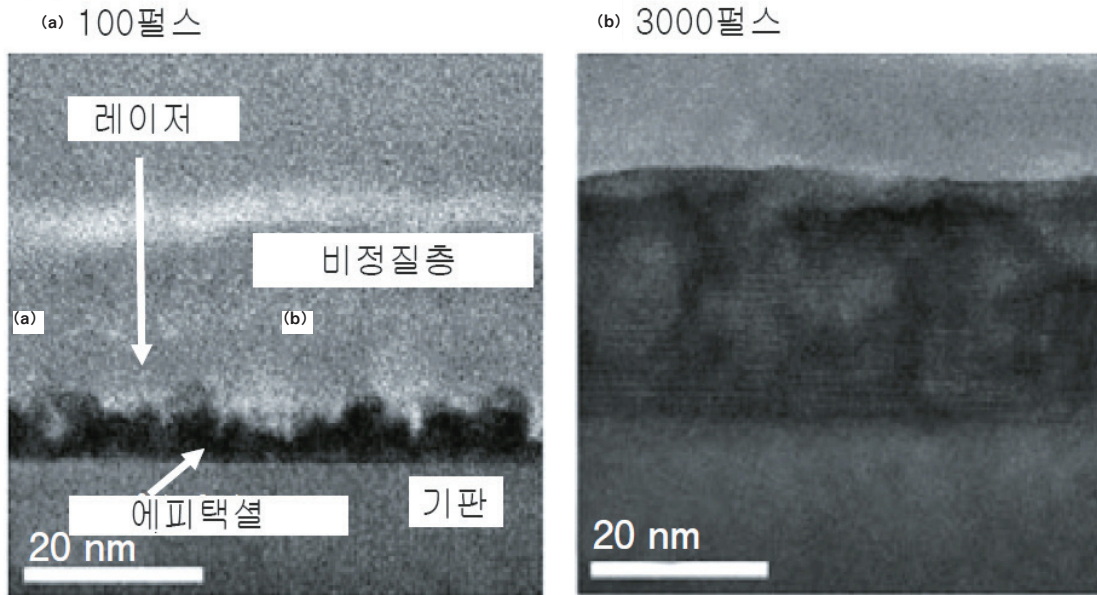


그림3 에피택셜 막 생성과정

예를 들면  $\text{TiO}_2$ 의 성막에서는 통상,  $\text{TiO}_2$  루틸상의 생성에는  $700^\circ\text{C}$  가열이 필요하지만, 광MOD에서는 금속유기화합물에 레이저를 조사하는 것 만에서 실온, 대기 중에서 루틸상이 얻어진다. 또 2단계 조사법을 사용하면 아나타제상이 성장가능하고, 금속유기화합물의 구조와 조사에너지밀도의 선택에 의해 결정구조 제어가 가능하다<sup>2)</sup>. 그 외  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>3)</sup>, ITO 및  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ (페로브스카이트상)<sup>4)</sup>,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ <sup>5)</sup>,  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ ,  $\text{Al}$ <sup>6~7)</sup>,  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ <sup>8)</sup> 등의 다결정박막이 저온에서 제작되고 있지만, 금속산화물이라면 대부분의 재료에 대해서 박막결정성장이 가능하다.

한편, 기판에 격자미스매치가 적은한편 레이저광흡수가 있는 단결정기판을 사용하면 레이저광은 막 표면에서 조사되지만, 산화물막은 에피택셜 성장한다(예: 밴드갭이 3.2 eV인  $\text{SrTiO}_3$  기판에 5.0 eV의 광자에너지를 가지는 KrF 레이저(248 nm)에서  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 막을 제작한 경우). 실제 그림3에 나타냈듯이 이 막의 생성과정을 TEM 관찰한 결과, 레이저조사펄스수가 100펄스에서 기판계면에서 막이 에피택셜 성장하고, 3000펄스에서 막전체

가 에피택셜 막으로 되어 있는 것이 명확히 되었다<sup>9)</sup>. 한편 MgO 기판을 사용한 경우는 MgO기판이 레이저광을 흡수할 수 없기 때문에  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 막은 에피택셜 성장하지 않았다. 같은 식으로  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PZT)막을 MgO,  $\text{LaAlO}_3$ (LAO)기판을 사용해서 제거한 결과, LAO기판에서는 MgO기판에서 PZT와 격자미스매치가 크에도 불구하고 PZT막이 에피택셜 성장했지만, MgO기판의 경우는 에피택셜 막은 얻어지지 않았다. MgO기판은 레이저광의 광자에너지보다 밴드갭이 크기 때문에 레이저광을 흡수할 수 없다. 이 때문에 KrF 레이저를 사용한 경우, MgO기판계면에서 광화학반응이 진행하지 않는 것에서  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 막과 PZT 막의 에피택셜 성장이 일어나지 않는 것이라고 생각한다<sup>10)</sup>. 따라서 광MOD법을 사용한 에피택셜 성장은 기판재료와 막의 격자미스매치뿐만 아니라 기판재료의 광학흡수제어가 필요하다. 에피택셜 막은  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)박막<sup>11~13)</sup>이외에도  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT)박막<sup>10)</sup>,  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ 박막<sup>14~15)</sup> 및  $\text{SnO}_2$ 박막<sup>16~18)</sup>,  $\text{VO}_2$ 박막<sup>19)</sup> 등의 에피택셜 막의 저온성장이 실증되어 있다.

### 3. 광MOD법을 사용한 센서개발

현행의 적외센서는 볼로미터로서 비정질 VO막이 사용되고 있기 때문에 그 저항온도계수(TCR)는 실온에서 2%/K정도이다. 한편, 본 방법에서 제작한 페로브스카이트 망간산화물막에서는 500℃ 저온에도 불구하고 실온부근에서 4.3%/K의 저항온도계수(TCR)가 얻어지고 있다<sup>20)</sup>. 또 광MOD법에서 제작한 VO<sub>2</sub>막에서는 나노 에피택셜 막(2~4 nm)을 제작하는 것에서 금속절연체 전이에 대한 히스테리시스가 없는 한편 높은 저항온도계수를 실현하고 있다(그림4)<sup>19)</sup>. 표1에는 다른 방법에서 제작된 VO<sub>2</sub>막의 TCR를 포함해서 정리했는데, 광MOD에서는 다른 방법보다 저온 프로세스에도 불구하고 높은 TCR를 가지는 막이 얻어지고, 고감도 적외센서용의 볼로미터로서 응용이 검토되고 있다.

### 4. 광MOD법을 사용한 투명도전막의 제작<sup>21)</sup>

금속유기화합물을 사용한 광MOD에서는 금속유기화합물의 분해와 결정성장을 위한 조사공정이 필요하기 때문에 다결정막을 제작하는 경우, 조사시간이 긴 과제가 있었다. 이러한 과제를 해결하기 위해 나노입자를 사용한 광반응프로세스를 개발했다. 본 나노입자 광반응법에서는 잉크젯을 사용하는 것에서 직접 배선이 가능하기 때문에 인듐 사용량의 삭감도 기대할 수 있다. 예를 들면 용매열(solvothermal)법으로 제작한 4-6 nm의 나노입자 용액을 기판에 도포하고, 광조사한 경우는 저항률, 캐리어농도, 이동도는  $5.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ,  $1.0^5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ,  $9.99 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 ITO막이 얻어진다. 이 전기특성은 질소분위기 중에서 500℃ 가열처리를 행한 경우의 ITO막 저항률, 캐리어농도, 이동도,  $4.1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ,  $8.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ,  $2.00 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 로 크게 다르다. 통상의 열반응인 경우, 막은 기공이 존재하는 것에 비해, 레이저조사법을 사용한

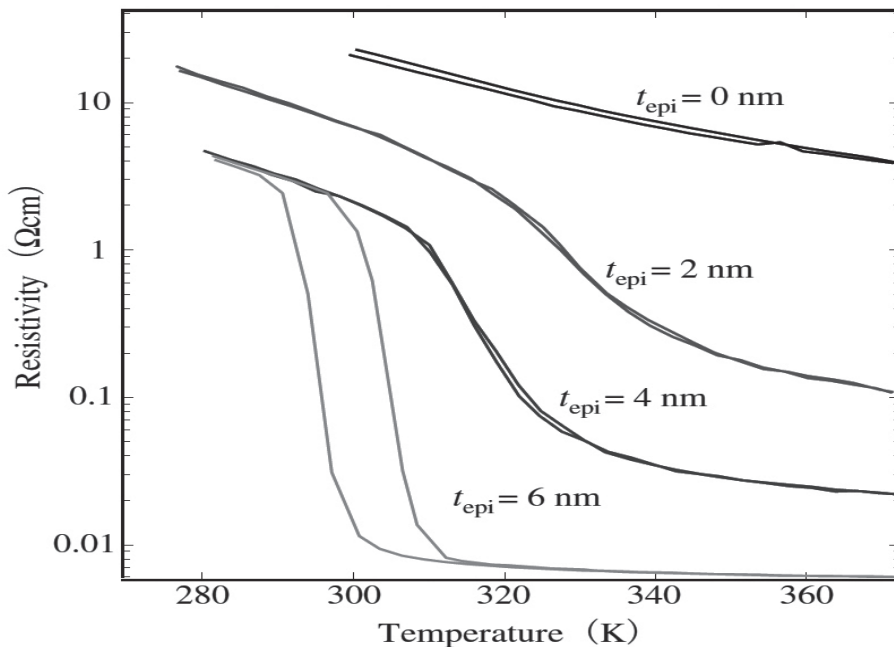


그림4 나노 에피택셜 VO<sub>2</sub> 막 저항의 온도의존성

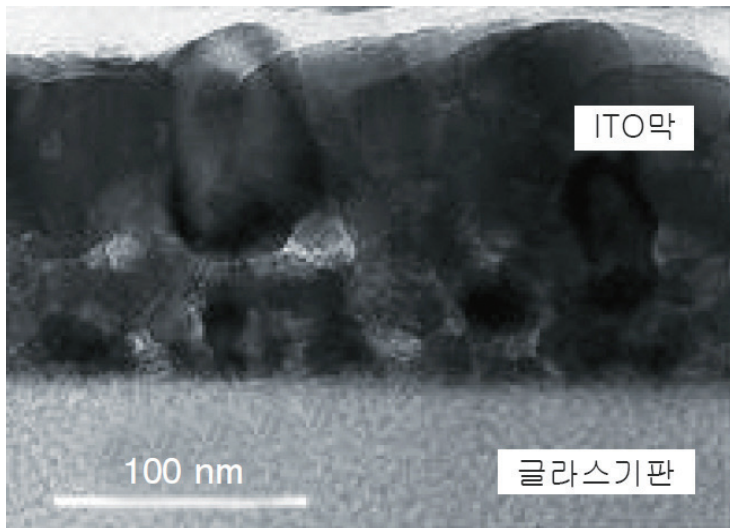


그림5 나노입자 광반응법으로 제작한 ITO막의 단면 TEM

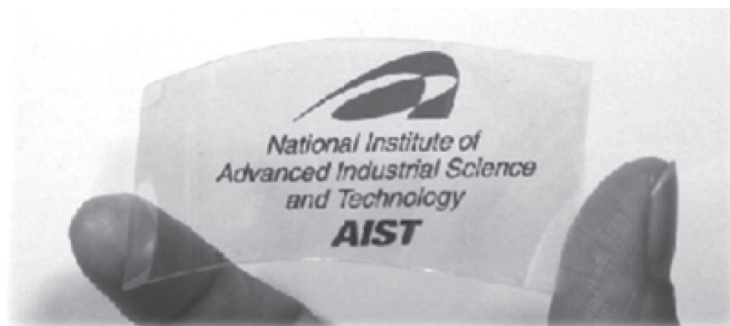


그림6 광MOD로 제작한 플렉시블 ITO 투명도전막

경우는 그림5에 나타난 치밀 막이 생성하는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 보다 저저항막 제작에는 본 방법에서도 전구체의 나노입자용액의 최적화가 필요하지만, 나노입자 광반응법을 사용하면 실온, 대기압에서 박막 제작이 가능으로 된다.

현재, 나노입자 광반응법을 사용해서 나노입자용액의 개량, 조사법의 개량 등에 의해 실온, 대기 중에서 PET상에 150Ω/□정도의 투명도전막이 얻어지고 있다(그림6). 또, 나노입자 광반응법에 의해 WO<sub>3</sub> 광촉매박막을 제작한 결과, 광촉매반응속도를 향상시키는 것에 성공했다<sup>22)</sup>.

## 5. 플렉시블 형광체 막

형광체재료는 광, 전자선 등의 여기에 의해 다양한 발광을 나타내기 때문에 조명, 표시기와 안전 표시 등에 사용되고 있지만, 글라스와 수지상에 직접 성막하는 것에서 내구성과 휘도 향상을 기대할 수 있다. 예를 들면 LED에서는 YAG:Ce 형광체분말을 수지에 섞고 있지만, 수지는 열 등에 약하기 때문에 보다 고효율화와 장기신뢰성 향상에는 수지를 사용하지 않는 부재가 바람직하다. 그러나 통상, 고온의 소성공정이 필요하기 때문에 글라스와 수지상으로 직접 박막 코팅하는 것은 곤란하다. 이러한 과제를 해결하기 위해서는 광MOD가 유효하다. 예를 들면 박막에서 투명한 한편 고휘도한 형광체가 필요한 경우는 금속유기화합물 원료를 사용한 광MOD에 의해 CaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>23)</sup>과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>24)</sup>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>25)</sup> 등의 형광체박막이 얻어지고 있다. 특히 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu에서는 레이저조사의 강도를 조정하는 것에서 Eu의 혼합원자기와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산소 결손을 도입하는 것에서 발광색 조정이 가능한 것을 발견했다. 그리고 형광체입자를 포함하는 금속유기화합물로 이루어진 하이브리드 용액을 개발해서 광 처리에 의해 박막을 제작하는 하이브리드 용액 광반응법에서는 수지상에 후막 제작이 가능하고, 예를 들면 CsVO<sub>3</sub>막에서는 그림7에 나타난 플렉시블 형광체 막이 얻어진다. 이 막의 색도좌표(350 nm여기)는 x=0.3079, y=0.4220과 백색을 나타내고, 휘도는 1800 cd/m<sup>2</sup>로 종래의 금속유기화합물을 사용한 광MOD에 의해 제작한 막의 휘도, 200 cd/m<sup>2</sup>를 능가하는 형광특성이 얻어지는 것이 명확히 되었다<sup>26,27)</sup>.

같은 식으로 그림8에 나타냈듯이 수지 기재상에 LED광원(460 nm)에서 높은 잔광을 나타내

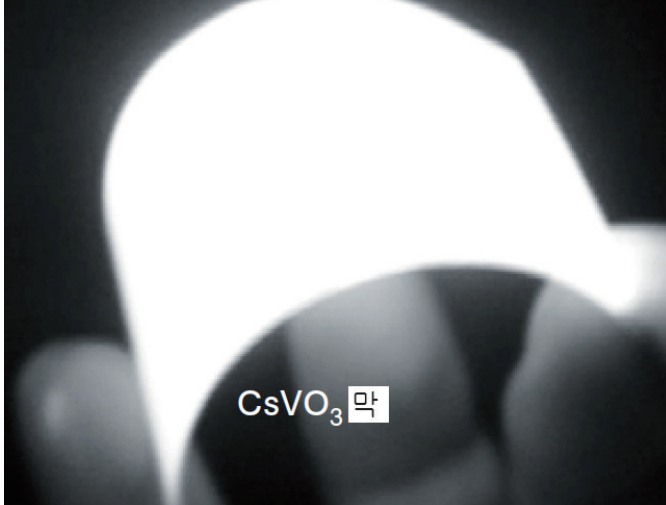


그림7 플렉시블 형광체 막현되고 있다.

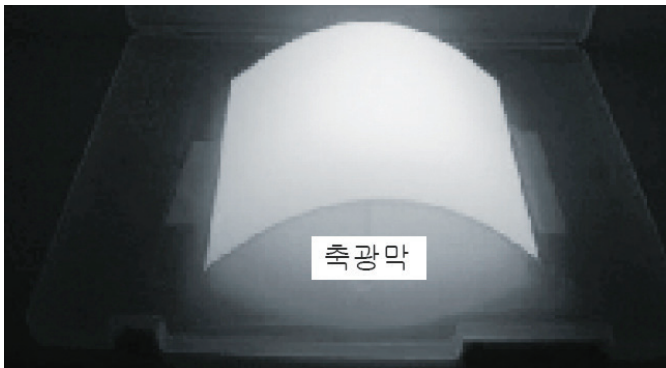


그림7 플렉시블 형광체 막현되고 있다.

는 촉광형광체 막의 제작 등, 수지에 의한 고정을 사용하지 않기 때문에 잔광 휘도향상과 장기신뢰성이 높은 막의 제작이 가능하다.

그리고 본 하이브리드 용액을 사용한 광조사법은 다른 재료와 응용전개가 도모되고 있고, 예를 들면 파워 일렉트로닉스로의 응용이 기대되는 플렉시블 저항체 막<sup>28,29)</sup>, 고속센싱을 가능으로 하는 플렉시블 서미스터 막의 제작<sup>30)</sup>에도 성공하고 있어, 종래에 없는 세라믹 플렉시블 일렉트로닉스가 실현되고 있다.

## 6. 결론

본고에서는 금속유기화합물과 나노입자 그리고 하이브리드 용액을 사용한 새로운 세라믹코팅방법을 소개했다. 각각 박막~후막, 플렉시블, 에피택셜 등 응용에 따라 자유로운 코팅이 가능하다. 또 주로 다결정막과 에피택셜 박막의 저온박막 성장뿐만 아니라 비평형반응 프로세스의 특징을 살리는 것에서 다결정기판상에서의 배향제어<sup>31,32)</sup>와 조직 제어한 VO<sub>2</sub>막(경사조직구조)에서는 온도승강에 대해서 저항변화가 히스테리시스를 가지지 않는 특성을 나타내는 막 제작 등 종래에는 곤란했던 새로운 재료 특성의 발현도 생기고 있다. 광반응 프로세스는 광의 파장, 펄스폭, 반복주파수에 더해 다단계 조사, 다파장 조사 등 파라미터는 많이 있지만, 종래의 열평형반응과 같은 식의 막 성장만이 아니라 비평형 상태를 적극적으로 사용한 디바이스로의 전개 등을 포함하면 여러 가지 응용전개와 신기능 창성이 예측되는 기술이다. 이와 같은 광MOD의 저온결정성장, 조직제어, 에피택셜 결정성장의 정밀제어, 용이하게 패터닝이 가능한 특징을 살려 산관학이 일체로 되어 일본의 강함인 모노츠클리를 지탱하는 새로운 디바이스개발이 진행하는 것을 기대한다.

## 참고문헌

1. T. Tsuchiya, A. watanabe, H. Niino, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai and S. Mizuta, *Appl. Surf. Sci.* 186 173 (2002).
2. T. Tsuchiya, A. watanabe, Y. Imai, H. Niino, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai and S. Mizuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 L823 (1999).
3. T. Tsuchiya, A. Watanabe, Y. Imai, H. Niino, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, S. Mizuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L1112 (1999).
4. T. Tsuchiya, A. Watanabe, Y. Imai, H. Niino, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai and S. Mizuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 L866 (2000).
5. T. Tsuchiya, A. Watanabe, T. Nakajima and T. Kumagai, *Appl. Phys. A* 101 681 (2010).
6. 土屋哲男, 中島智彦, 熊谷俊弥, 特許5116016.
7. T. Nakajima, T. Tsuchiya, T. Kumagai, *Curr. Appl. Phys.* 8 404 (2008).
8. T. Nakajima, T. Tsuchiya, T. Kumagai, *Appl. Surf. Sci.* 254 884 (2007).
9. K. Daoudi, T. Tsuchiya, and T. Kumagai: *Appl. Phys. A* 88 639 (2007).
10. T. Tsuchiya, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai and S. Mizuta, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 5 207 (2002).
11. T. Tsuchiya, T. Yoshitake, Y. Shimakawa, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, Y. Kubo and S. Mizuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 L956 (2003).
12. T. Tsuchiya, T. Yoshitake, Y. Shimakawa, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, Y. Kubo and S. Mizuta, *Appl. Phys A-Mster* 79 1537 (2004).
13. T. Tsuchiya, T. Yoshitake, Y. Shimakawa, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, Y. Kubo and S. Mizuta, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 811 419 (2004).
14. T. Nakajima, T. Tsuchiya, K. Daoudi, M. Ichihara, Y. Ueda and T. Kumagai, *Chem. Mater.* 19 5355 (2007).
15. T. Nakajima, T. Tsuchiya, K. Daoudi, Y. Ueda and T. Kumagai, *Mater. Sci. Eng. B* 144 104 (2007).
16. T. Tsuchiya, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai and S. Mizuta, *Appl. Phys. A*, 79 1541 (2004).
17. T. Tsuchiya, K. Daoudi, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, S. Mizuta, *Appl. Surf. Sci.* 247 145 (2005).
18. T. Tsuchiya, A. Watanabe, T. Kumagai, S. Mizuta, *Appl. Surf. Sci.* 248 118 (2005).
19. M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani and T. Tsuchiya, *Appl. Surf. Sci.* 257 2643 (2011).
20. T. Tsuchiya, T. Nakajima, K. Daoudi and T. Kumagai, *Mater. Sci. Eng. B* 144 89 (2007).
21. T. Tsuchiya, F. Yamaguchi, I. Morimoto, T. Nakajima and T. Kumagai, *Appl. Phys. A* 99 745 (2010).
22. T. Nakajima, T. Kitamura and T. Tsuchiya, *Appl. Catal. B-Environ.* 108-109 47-53 (2011).
23. T. Tsuchiya, K. Shinoda and T. Nakajima, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1454 (2012) 189-194.
24. T. Tsuchiya, A. Watanabe, T. Nakajima and T. Kumagai, *Appl. Phys. A* 101 (2010) 681-684.
25. T. Tsuchiya, T. Matsuura, K. Shinoda, T. Nakajima, J. Akimoto and Y. Idemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 05FB14-1-05FB14-4 (2014).
26. 土屋哲男, 中島智彦, 熊谷俊弥, 特許5697085.
27. 鶴澤裕子, 中島智彦, 篠田健太郎, 土屋哲男, 第75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 19a-PB2-4 (2014).
28. 土屋哲男, 鶴澤裕子, 中島智彦, 山口巖, 松井浩明, 日本セラミック協会第28 回秋季シンポジウム講演予稿集 1H24 (2015).
- 29) 鶴澤裕子, 中島智彦, 土屋哲男, 第76 回応用物理学会秋季学術講演会 14p-PA10-7 (2015).
30. T. Nakajima and T. Tsuchiya, *J. Mater. Chem.* C3 3809-3816 (2015).
31. T. Nakajima, T. Tsuchiya and T. Kumagai, *Appl. Phys. A* 104 981-985 (2011).
32. T. Nakajima, K. Kobayashi, K. Shinoda and T. Tsuchiya, *CrystEngComm* 16 4113-4119 (2014).
33. H. Y. Lee, C. L. Wu, C. H. Kao, C. T. Lee, S. F. Tang, W. J. Lin, H. C. Chen, J. C. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, 354 (2015) 106.
34. L. N. Son, T. Tachiki, and T. Uchida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 088004.
35. S. Choi, B. J Kim, Y. W. Lee, S. J. Yun, H. T. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 3296.