

저온산화 반응으로 제조된 Titanium Oxide 박막의 미세구조
(Microstructure Evolution of Titanium Oxide Thin Film
by Low Temperature Oxidation Process)

공주대학교 박인수, 이기선

1)서론

Titanium oxide는 구조적 특징에 따라 대표적으로 rutile과 anatase 상을 갖는다. 이들은 반도체 성질을 갖고 있어 각각 3.0 eV, 3.2eV 의 band gap을 갖고있다.¹⁾ 특히 anatase 상을 갖을 경우 광촉매적인 성질이 나타나는데, 약 400nm의 파장을 갖는 자외선 영역에서의 광이 조사될 경우 가전대의 전자가 전도대로 conduction이 일어나며, 이때 발생된 전자들이 강력한 산화·환원력을 갖는다. 최근의 보고에 따르면 태양광 및 형광등에서 발생하는 380~400nm 파장의 광으로도 충분한 전자 여기가 일어나며, 이러한 효과에 의해 물, SOx, HC, NOx 및 각종 유기물의 분해가 가능한 것으로 보고되고 있다.²⁾ 이러한 특성의 anatase-TiO₂를 코팅하기 위한 방법으로 분무법, 졸-겔법, 도포법, PVD, CVD법 등이 고려되고 있다. 분말·입자 상태에서 비록 우수한 광촉매능을 보여도 코팅법에 따라 기판에 고정시에 입자간 성장 및 상변태 등으로 인해 표면의 구조변화, 표면적의 급격한 증대, 표면입자의 탈락 및 코팅막의 균열이 발생될수 있다.³⁾ 이러한 성질은 특성의 재현성과 사용범위 제한의 주요요인이 되고있다. 이 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고자 glass 및 stainless steel 표면에 금속 Ti 박막을 물리적으로 증착 후 저온에서 산화반응시켜 직접 anatase-TiO₂를 형성시킴으로써 공정을 단순화하고 코팅막의 결합력을 개선하는 효과를 기대하였다.

2)실험방법

순수 금속 Ti을 coming2948, 304-stainless steel 표면에 두께 약 1200Å으로 코팅한다. 코팅방법은 Electron Beam-Ion Plating법을 이용하였다. 각각의 시편은 653~973K의 온도에서 0.5~24 시간동안 산화반응 시켰다. 산화온도가 낮을수록 산화속도 느려서 산화막을 얻기가 어렵기 때문에, 이 연구에서는 온도범위를 위와 같이 선정하였다. 반응로의 분위기는 산소로 포화된 수증기와 대기중의 2종류를 사용하였는데, 전자는 H₂O 용기 온도는 373K이었고, 산소유량은 10lt/min. 로 유지하였다. 873K이상의 고온 산화는 후자의 분위기에서 실시되었다. 산화막의 결정구조 및 미세조직은 XRD, AFM 및 Cross-sectional TEM 등을 이용하여 조사되었다. 산화막의 조성분석은 AES-depth profiling, 결정의 화학적 결합상태는 XPS를 통해 실시되었다.

3)실험결과

Ion Plating법으로 형성된 금속 Ti 박막의 두께는 약 1200Å으로 확인되었다. XRD 실험 결과 산화온도 653~923K 범위내에서는 Ti의 산화에 의해 Anatase-TiO₂ 산화물이 부분적으로 형성되었으며, 873K 이상의 고온-대기중에서 산화된 Ti은 Rutile-TiO₂ 산화물을 형성하였다. 이로부터 저온산화법으로 Anatase-TiO₂ 산화물 형성이 가능함을 확인하였다. 673K에서 3시간동안 산화된 Ti/glass의 경우 Cross section - TEM 관찰 결과 약 500Å의 산화막 두께를 나타냈다. Anatase-TiO₂ 산화물은 약 100Å 크기로 관찰되었다. AES-depth profiling 으로부터 순수 TiO₂ 산화물층은 외곽표면에 주로 형성되며, 내부로 향할수록 금속 Ti 층 내부에서 부분적인 산화반응을 일으킨 것으로 나타났다.

4)참고문헌

1. J.D. Brown, D.L. williamson, A.I. Nozik. J. Phys. Chem.,89. 3076(1985).
2. 渡部俊也. 化學工業., 12. 978(1995)
3. Y.W.Chen, W.G.Klemperer, C.W.Park, Mater.Res.Soc.Symp.Proc.271, 57(1992)