

## Anatase TiO<sub>2</sub> 박막의 미세조직이 광촉매 효과에 미치는 영향

최 용 락 · 김 선 화

순천향대학교 신소재 · 화학공학부

### Photocatalytic Efficiency of Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Film by Reactive Sputtering

Yong-Lak Choi and Seon-Hwa Kim

Division of Materials and Chemical Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745

(2001년 1월 30일 받음, 2001년 5월 22일 최종수정본 받음)

**초 록** TiO<sub>2</sub> 광촉매를 반응성 스퍼터링법을 이용하여 박막으로 제조하고 유기물 및 살균실험을 통하여 미세조직이 광촉매 효율에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 광촉매 효율측정을 위하여 페놀분해실험 및 *E.coli* 078을 이용한 살균실험을 행하였다. TiO<sub>2</sub> 박막에 의한 페놀분해실험 시, 전자수용체인 산소의 공급에 의하여 분해효율이 2배까지 증가하였다. *E.coli* 078 분해실험의 경우, 광촉매 TiO<sub>2</sub> 박막을 사용하여 살균하였을 때 UV만 조사하여 살균하였을 경우 보다 분해효율이 최고 70% 이상 증가하였다. 페놀분해실험과 *E.coli* 078 살균실험 결과 저결정성 박막의 경우 분해능이 매우 미약하였으며, 표면조도가 높고 결정성이 우수한 박막의 경우에 높은 광촉매 효율을 나타내어 TiO<sub>2</sub> 박막의 광촉매 효과는 표면형상과 결정성이 매우 중요한 인자로 작용하였다.

**Abstract** Anatase TiO<sub>2</sub> thin films as a photocatalyst were prepared by the reactive magnetron sputtering process. The TiO<sub>2</sub> thin films were deposited on Si substrates under the various conditions: oxygen partial pressure, working pressure, sputtering time, and D.C. power. The photocatalytic degradation of TiO<sub>2</sub> thin film have been studied to examine the contribution of surface morphology and crystallinity. The thin films with a good crystallinity or a rough surface showed a high photocatalytic degradation rate on phenol and *E.coli* 078 experiment. Compared with that of only UV radiation, the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> thin film under the UV radiation and the O<sub>2</sub> flow increased. We found that the crystallinity and the morphology were the important factors on the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> thin film.

**Key words:** thin film, photocatalyst, *E.coli* 078, phenol, anatase TiO<sub>2</sub>

### 1. 서 론

1990년대에 들어서면서 수질 및 대기에 함유된 유기화합물의 제거방법으로 고급산화처리 기술(advanced oxidation process)의 하나인 TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화반응에 대한 연구에 관심을 갖기 시작하였다.<sup>1~6)</sup> 현재까지 많은 연구가 진행됨에 따라서 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 여러가지 효과가 발견되었으며, 사용용도에 따라 가스분해용, 수처리용, 세균제거용 등으로 나뉘어진다. 이 중 가스분해용은 공기정화기의 필터 등에 사용되어 탈취효과 및 살균효과를 나타내고, 프레온가스 및 화학가스 등을 CO<sub>2</sub>나 O<sub>2</sub> 같은 인체에 해롭지 않은 가스로 바꾸어주는 역할을 한다. 수처리용은 아직 많은 연구가 진행되고 있는 분야로서 상·하수도, 공장 및 농업폐수, 기름유출사고 등에 사용되고 있다. 캐나다에서는 원자력발전소의 오염된 중수를 광촉매법으로 처리하여 재사용하고 있으며, 우리나라에서는 고농도 유기화합물 폐수, 염색중간체 폐수 및 매립지 침출수 등을 처리하고 있다는 보고가 있다.<sup>1)</sup> 세균제거용 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 관한 연구도 많이 진행되어 TiO<sub>2</sub>의 강력한 산화분해력이 대장균군(*E.Coli* form Group) 등에 살균효과가 있다는 것이 밝혀졌다.<sup>7)</sup> TiO<sub>2</sub>의 항균효과는 한번에 대량의 물질을 분해시키지는 못

하지만 박테리아(bacteria)나 바이러스(virus) 같은 것들이 서서히 증가하는 것을 억제하는 효과가 매우 큰 것으로 알려져 있다. 또한 현재까지 사용해왔던 항균제 등의 경우는 살균 후에 잔해가 남아있게 되는데, TiO<sub>2</sub>는 세균의 죽은 잔해까지도 분해시켜 버리는 효과를 나타낼 뿐 아니라, 종래의 항균제는 표면오염에 의하여 항균작용이 감소하였으나, TiO<sub>2</sub>는 표면의 오염에도 불구하고 항균작용을 나타내는 능력을 지니고 있어 앞으로의 연구가 주목을 받고 있다.<sup>7~9)</sup>

1998년 일본에서는 TiO<sub>2</sub>의 강력한 산화력을 이용하여 박테리아의 독성물질인 엔도톡신(endotoxin)을 분해할 수 있었다는 연구결과가 발표되었다.<sup>9)</sup> 이러한 보고내용을 바탕으로 하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 살균제로 개발할 수 있다면 환경오염물질을 저비용·고효율적으로 분해할 수 있을 뿐 아니라, 의료제품의 제조공정 과정에서 의약품, 의료기구 등의 생산시 엔도톡신의 제어를 할 수가 있을 것으로 예상된다. 또한 병원건물의 내벽과 무균실 등의 벽면에 TiO<sub>2</sub> 박막을 적용할 경우, 엔도톡신에 의한 환자감염을 효율적으로 제어할 수 있어 관련의료사업에 미치는 파급효과도 매우 크다고 할 수 있다.

본 연구에서는 반응성 스퍼터링법으로 제조된 광촉매

Table 1. Sputtering parameters of TiO<sub>2</sub> thin films.

Deposition Parameter	Value
Background pressure	$5 \times 10^{-6}$ torr
Working pressure	$2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ torr
Target	Ti
Substrate	Si
Substrate temperature	Room Temperature
O <sub>2</sub> gas flow rate	0~12 sccm
Ar gas flow rate	20 sccm
D.C. Power	$3.3 \text{ W/cm}^2 \sim 9.87 \text{ W/cm}^2$ (150~450 W)
Source to substrate distance	5 cm
Time	10~60 min
Presputtering	Ar 20 sccm, $4.38 \text{ W/cm}^2$ , 5 min at $1 \times 10^{-2}$ torr

TiO<sub>2</sub> 박막을 phenol 및 *Escherichia coli* O78 (*E. coli* O78) 배양액에 적용시켜 유기물의 분해작용과 항균 및 살균작용에 미치는 효과를 측정하여 광촉매 효과가 우수한 TiO<sub>2</sub> 박막의 미세조직과 표면구조에 관하여 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막 제조

반응성 스퍼터링법으로 Si 웨이퍼 위에 2cm × 2cm 크기로 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하였으며, 스퍼터링시 공정조건을 Table 1에 나타내었다. 제조된 시편을 박막용 X-선 회절기를 사용하여 Cu target, monochromator, 50.0kV, 200.0mA, 2θ는 20°~80° 조건으로 상분석을 행하였으며, 박막의 표면구조를 JEOL 사의 Field-Emission 주사전자 현미경과 AFM을 사용하여 관찰하였다.

### 2-2. 페놀분해에 의한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 효율 측정

스퍼터링의 공정변수와 광촉매 효과의 관련성을 조사하기 위하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 촉매제로 사용하여 페놀분해효율을 측정하였다. 페놀분해효율을 측정하기 위하여 사용된 실험 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 반응기는 batch type reactor로 페놀의 분해를 측정할 수 있도록 제조되었다. 500 ml 비이커 내에 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막을 코팅면이 위로 오도록 하여 장입한 후, 분해하고자 하는 물질인 순도 98% 이상의 페놀(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-samchun chemicals)을 50ppm으로 조정된 용액 300ml를 넣고 shaker를 사용하여 일정속도로 교반하였다. 광원으로는 365nm의 중심파장을 가진 Black Light Blue UV 램프를 비이커 위쪽에 장치하여 시편에 자외선이 수직으로 입사되도록 하였다. 또한 UV 램프의 광원에 의하여 페놀용액의 온도가 상승되는 것을 방지하기 위하여 용액 내에 냉각수를 통과시켜 상온을 유지하도록 하였다. 예비실험으로 UV 조사 없이 페놀분해실험한 결과, TiO<sub>2</sub> 광촉매 효과가 나타나지 않았다. 첫번째 실험으로 TiO<sub>2</sub> 박막에 UV를 조사하여 분해효율을 측정하였다. 그리고 다른 실험조건으로 TiO<sub>2</sub>+UV 외에 산소(공기)를 주입하여 산소의 공급이 광촉매 효율에 미치는 영향을 알아보고

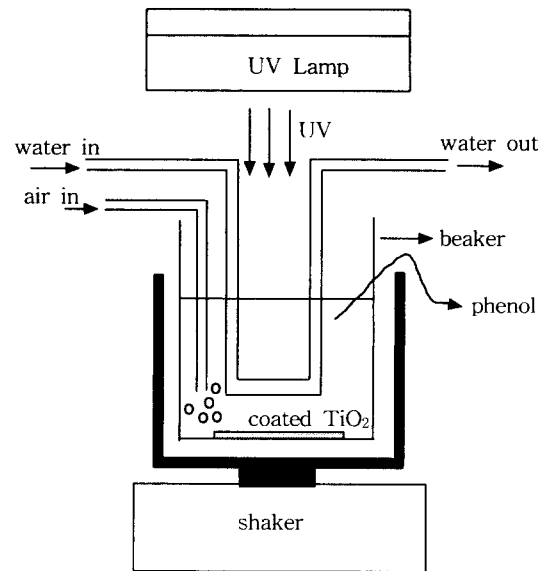


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic degradation apparatus of phenol.

자 하였다. 예비실험 결과 산소유량이 10~50cc/min 범위 일 때 페놀분해효과가 우수하게 나타났는데, 30cc/min 이상에서 포화현상을 보였다. 따라서 본 실험의 산소유량은 30cc/min으로 고정하였다. 그리고 광촉매현상에 의하여 분해되는 페놀의 시간에 따른 농도변화를 조사하기 위하여 반응시간을 20분씩 달리한 용액 10cc를 취하여 shimadzu사의 UV-1601(PC)S spectrophotometer를 사용하여 농도를 측정하였다.

### 2-3. *E. coli* O78의 생장억제 및 분해작용에 의한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 효율 측정

미생물의 증식정도는 여러 방법에 의해 측정할 수 있으며, 일반적으로 균액의 광학밀도(optical density)나 균체 질량(biomass)을 측정하는 방법이 사용되어지고 있다. 본 실험에서는 표준 평판 생균수 측정법(standard plate count)에 의해서 균액 중에 살아있는 생균수 집락형성능(colony forming unit : CFU)을 측정하는 방법으로 광촉매의 분해능을 알아보하고자 하였다. 그람음성인 *E. coli* O78을 사용하여 균주를 영양 LB(lactose broth) 배지(medium)에서 배양하고, 350nm~400nm의 파장범위를 지닌 UV를 조사하여 시간에 따른 균주의 분해정도를 측정하는 방법을 사용하였다.

한천경사배지(agar slant) 상에서 분리 배양한 *E. coli* O78을 LB 배지에 접종한 후, 14~24시간 동안 37°C에서 배양시켰으며, 각각의 petri-dish에 멸균시킨 LB 배지 10 ml를 첨가한 후, 조건별로 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막을 넣고, 배양된 *E. coli* O78을 petri-dish에 50 μl 씩 분주하였다. 이들 petri-dish를 30분 동안 350~400nm의 파장을 가지는 UV에 노출시킨 후 각 petri-dish에서 50μl 씩 취하여 고체 LB 배지 petri-dish(87×15mm)에 삼각 스프리더로 균일하게 도포하였으며, petri-dish를 뒤집어 24시간 배양한 후 *E. coli* O78 생균수(colony)의 개수를 측정하였다.

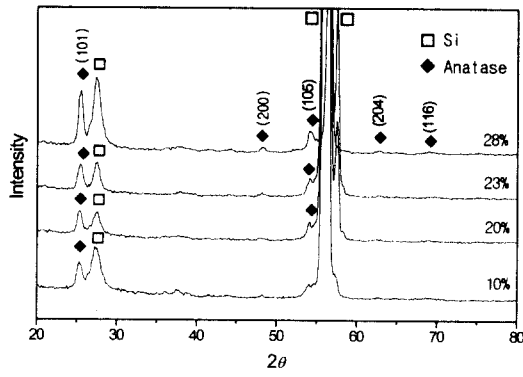


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of anatase TiO<sub>2</sub> thin films on the O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>). (working pressure : 2×10<sup>-3</sup> torr, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>, sputtering time : 30min)

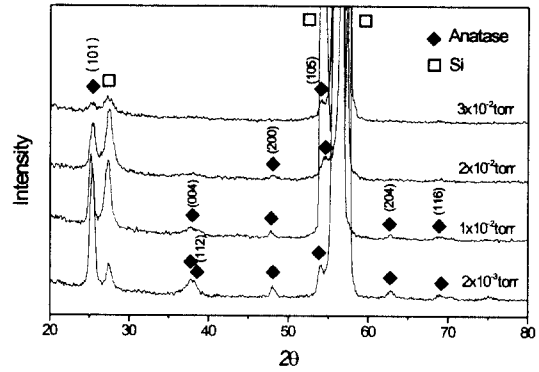
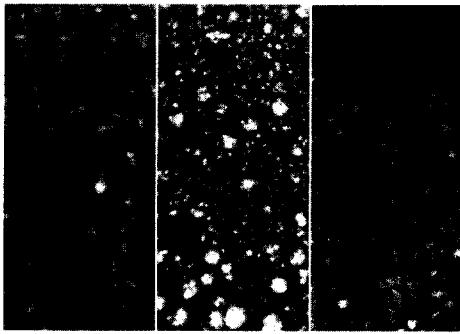


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of anatase TiO<sub>2</sub> thin films on the working pressure.(O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) : 23%, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>, sputtering time : 30min.)



(a) 10% (b) 23% (c) 41%

Photo 1. Surface morphology of TiO<sub>2</sub> thin films on the O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>). (working pressure : 2×10<sup>-3</sup> torr, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>, sputtering time : 30min)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 산소분압에 따른 미세조직 변화

Fig. 2는 기판가열 없이 산소분압을 증가시키며 Si 웨이퍼 위에 8.77W/cm<sup>2</sup>의 인가전력으로 30분간 코팅시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 X-선 회절실험 결과이다. 각각의 산소분압에서 모두 anatase TiO<sub>2</sub>의 피크가 검출되었으며, 산소분압이 낮을 경우 (101) 회절면의 피크가 강하게 나타나고, 산소분압이 증가함에 따라 (200), (105), (204)면의 회절 피크 강도가 증가하였다. 그러나 각각의 산소분압에서 anatase TiO<sub>2</sub>의 피크인 (101) 강도를 Si의 피크 강도와 비교하여 볼 때 TiO<sub>2</sub>의 피크강도가 증가하다가 28%의 산소분압에서는 강도 비가 감소하는 것을 알 수 있다.

Photo. 1은 각 산소분압에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면구조를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 산소분압이 10% 일 경우 10~20nm의 미세한 구형 입자들로 이루어지고 입자 사이의 간격이 벌어진 전형적 섬상구조를 나타내고 있다. 그러나 산소분압이 23%로 증가함에 따라 입자들이 치밀하고 미세한 섬상구조로 변화하였으며, 산소분압이 41%로 높아지면 입자경계가 불분명해지고, 10nm 이하의 크기의 입자로 구성된 매우 평활한 표면구조를 보이고 있다. XRD와 미세조직에서 나타나는 이러한 변화는 산소량의 증

가에 따라 생성되는 TiO<sub>2</sub>의 결정성이 증가하다가 산소량이 28% 이상에서는 산소가 과잉으로 공급되어 TiO<sub>2</sub>의 결정성이 감소하였기 때문으로 생각된다.

#### 3-2. 작업압력에 따른 미세조직 변화

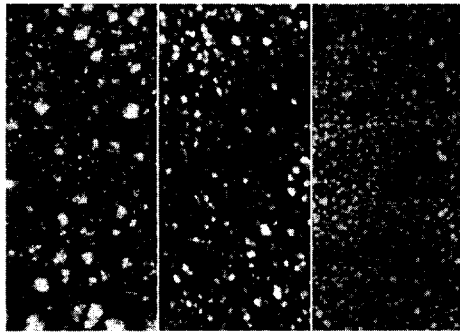
Fig. 3은 O<sub>2</sub>/Ar 분압비 23%, 인가전력밀도 D.C. 8.77W/cm<sup>2</sup>에서 기판가열 없이 작업압력을 2×10<sup>-3</sup>~3×10<sup>-2</sup> torr까지 변화시키며 30분동안 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 X-선 회절실험 결과를 나타낸 것이다. 작업압력이 2×10<sup>-3</sup> torr인 경우에는 (101), (004), (200), (204) 등의 여러 회절면 피크가 나타났으나, 작업압력이 1×10<sup>-2</sup> torr로 증가하면 피크들의 강도가 낮아지고 회절폭이 넓어져 결정성이 감소함을 보였다. 또한 압력증가에 따라 피크들이 사라지는 변화를 보이고 있는데, 이는 기체 충돌에 의한 산란효과가 증가하여 때문에 결정을 형성하기 위해 필요한 에너지가 감소하였기 때문으로 여겨진다.

Photo. 2의 박막의 표면조직사진에서, 10~20nm의 미세한 입자들이 압력이 1×10<sup>-2</sup> torr로 증가하면서 돌출조직이 발달하여 표면조도가 매우 상승한 다공성의 조직으로 변화하였음을 나타내고 있다. 작업압력이 3×10<sup>-2</sup> torr까지 높아지면 각 입자들의 경계가 불분명해지고 10nm 이하의 매우 미세한 입자들로 형성됨을 나타내었는데, 이는 XRD의 결과와 같이 기체산란효과의 영향으로 보여진다.

#### 3-3. 증착시간에 따른 미세조직 변화

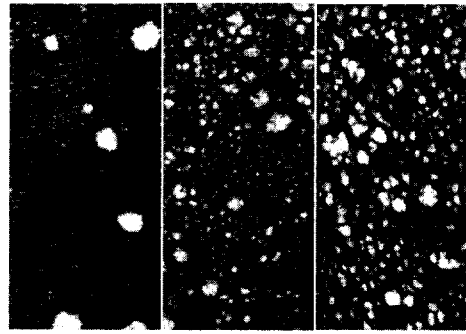
Fig. 4는 작업압력을 2×10<sup>-3</sup>, O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 분압을 23%, 인가전력을 8.77W/cm<sup>2</sup>로 고정시키고, 시간을 증가시키며 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막들의 X-선 회절실험 결과이다. 10분간 증착시킨 시편은 기판으로 사용한 Si의 (100) 피크 이외에 다른 피크가 검출되지 않았는데, 이것은 증착시간이 짧아 박막의 두께가 충분하지 않아 X-선 회절기에서 피크가 검출되지 못한 것으로 생각된다. 또한, 박막형성의 초기에 낮은 기판온도가 비정질(amorphous) 형성을 촉진시키므로, 이에 의한 영향도 고려할 수 있을 것이다. 증착시간이 증가함에 따라 여러 피크들이 검출되어, 두께증가에 따라 anatase TiO<sub>2</sub>의 성장이 일어남을 보여주고 있다.

증착시간에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면조직을 Photo. 3에 나타내었다. 증착시간이 증가함에 따라 입자들의 형태가 뚜렷



(a)  $2 \times 10^{-3}$  (b)  $1 \times 10^{-2}$  (c)  $3 \times 10^{-2}$

Photo. 2. Surface morphology of TiO<sub>2</sub> thin films on the working pressures. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)) : 23%, D.C power : 8.77W/cm<sup>2</sup>, sputtering time : 30min



(a) 10min (b) 30min (c) 60min

Photo 3. Surface morphology of TiO<sub>2</sub> thin films on the sputtering time. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)) : 23%, working pressure :  $2 \times 10^{-3}$  torr, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>

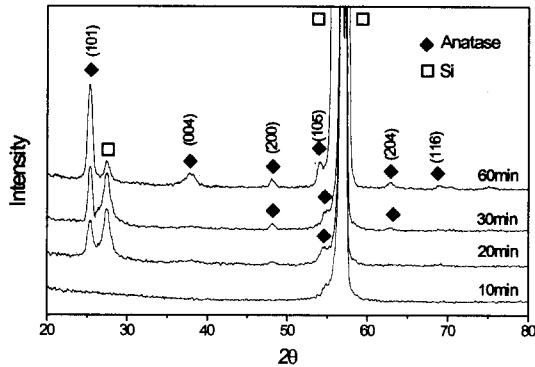
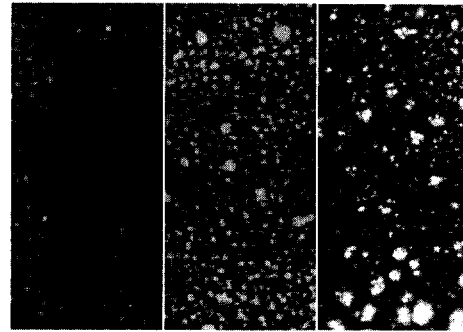


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of anatase TiO<sub>2</sub> thin films on the sputtering time. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)) : 23%, working pressure :  $2 \times 10^{-3}$  torr, D.C power : 8.77W/cm<sup>2</sup>



(a) 3.3W/cm<sup>2</sup> (b) 6.58W/cm<sup>2</sup> (c) 8.77W/cm<sup>2</sup>

Photo 4. Surface morphology of TiO<sub>2</sub> thin films on the D.C power. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)) : 23%, working pressure :  $2 \times 10^{-3}$  torr, sputtering time : 30min

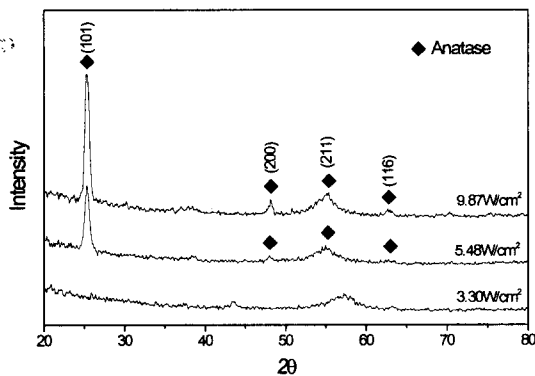


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of anatase TiO<sub>2</sub> thin films on the D.C power. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)) : 23%, working pressure :  $2 \times 10^{-3}$  torr, sputtering time : 30min

하게 관찰되고 크기도 증가하였으며, 표면조도가 크게 나타났다. 60분 증착한 시편에서는 매우 발달한 다공성의 anatase TiO<sub>2</sub>가 섬상조직으로 성장한 것을 알 수 있다.

3-4. 인가전력(D.C. power)에 따른 미세조직 변화

작업압력  $2 \times 10^{-3}$ , O<sub>2</sub>/Ar 분압 23%, 증착시간을 30분으로 고정시키고 D.C. 전력을 3.3W/cm<sup>2</sup>~9.87W/cm<sup>2</sup> (150W~450W)까지 변화시키며 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 X-선 회절실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 인가전력이 증가할수록, 각 회절면의 피크 강도가 증가하여 결정성이

증가하고 있음을 보여주고 있다.

Photo. 4는 이들 박막의 표면구조를 관찰한 결과로서, 인가전력이 증가할수록 여러 개의 입자들이 함께 성장한 경계가 뚜렷한 섬상조직이 발달하였음을 알 수 있다. 이것은 인가전력의 증가에 의해 결정화에 필요한 충분한 에너지를 입자에 공급하여 결정성이 우수한 anatase TiO<sub>2</sub> 상을 생성시키는 인자로 작용하였기 때문으로 생각된다.

3-5. 광촉매 TiO<sub>2</sub> 박막의 페놀 분해 효과

Fig. 6은 기판 가열없이 인가전력 8.77 W/cm<sup>2</sup>에서 산소분압을 10%, 23%, 41%로 증가시키며 30분 동안 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 페놀분해효율이다. 산소분압이 10%인 시편의 경우, 처리시간이 20분 경과 후에 10% 이하였던 페놀분해효율이 120분 후에는 30% 이상까지 증가하였으며, 분해효율은 시간에 따라 직선적으로 증가하였다. 산소분압 23%인 시편은 다른 시편에 비하여 결정성이 우수하고 섬상구조가 매우 발달한 것으로 나타난 시편으로 처리시간 20분 경과 후 분해효율이 10% 이상, 120분 후에는 35% 이상으로 증가하였다. 산소분압 41%인 시편의 경우는 결정성이 낮은 조직으로 거의 효과가 나타나지 않았다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면적 증가는 박막 표면에서 발생하는 OH radical 양이 증가하는 원인이 되어 분해효율 증

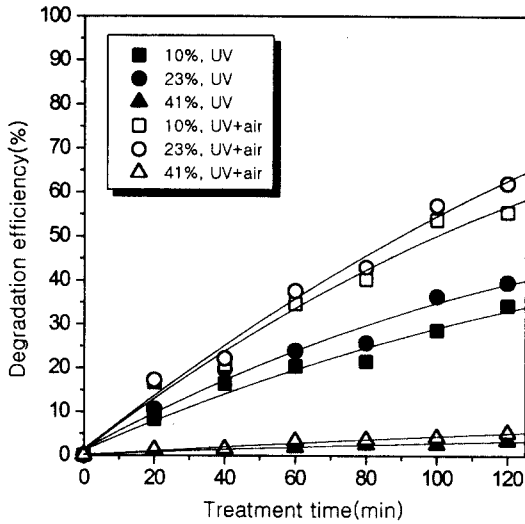


Fig. 6. Photocatalytic degradation of phenol of TiO<sub>2</sub> thin films deposited at different O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) gas ratios. (working pressure : 2 × 10<sup>-3</sup> torr, D.C power : 8.77W/cm<sup>2</sup>, sputtering time : 30min)

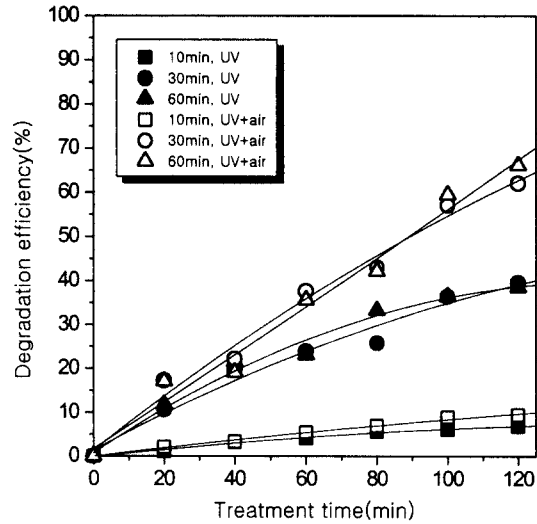


Fig. 8. Photocatalytic degradation of phenol of TiO<sub>2</sub> thin films deposited at different sputtering times. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) : 23%, working pressure : 2 × 10<sup>-3</sup> torr, D.C power : 8.77W/cm<sup>2</sup>)

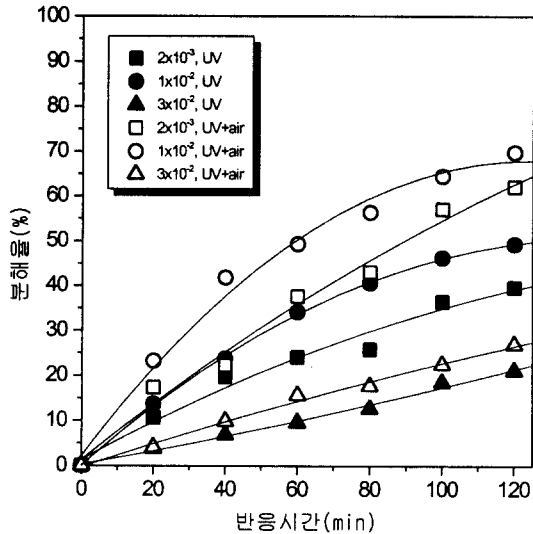


Fig. 7. Photocatalytic degradation of phenol of TiO<sub>2</sub> thin films deposited at different working pressures (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) : 23%, D.C power : 8.77W/cm<sup>2</sup>, sputtering time : 30min)

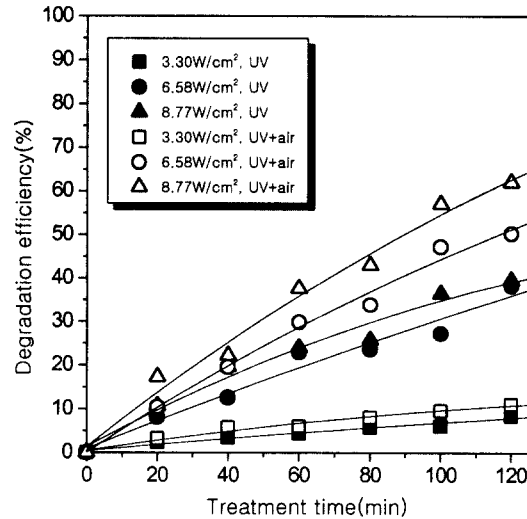


Fig. 9. Photocatalytic degradation of phenol of TiO<sub>2</sub> thin films deposited at different D.C powers. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) : 23%, working pressure : 2 × 10<sup>-3</sup> torr, sputtering time : 30min.)

가에 직접적 원인이 될 수 있으며, 결정성은 반도체 재료로서의 TiO<sub>2</sub> 성능과 직결되므로 매우 중요하다. 그러므로 산소분압이 23%인 시료의 경우가 다른 시료에 비하여 결정성이 우수하고, 표면적이 크므로 페놀 분해능이 크게 나타났으며, 이것으로 보아 결정성과 표면구조가 자외선에 의한 광촉매효과에 결정적으로 작용하는 인자임을 알 수 있었다. 또한 산소가 공급되었을 경우, TiO<sub>2</sub>만 적용하여 페놀분해 실험을 행하였을 경우 보다 분해정도가 120분 경과 후 40% 정도에서 60% 이상으로 크게 증가하였다. 이것은 산소가 광촉매인 TiO<sub>2</sub> 박막 표면에서 생성된 전자들의 전자수용체 역할을 하기 때문이다. TiO<sub>2</sub> 광촉매는 전자(e<sup>-</sup>) 보다 홀(hole)에 의한 효과이므로 산소가 전자를 포획하여 전자와 홀과의 재결합을 억제시킴으로서 유기물과 반응할 수 있는 홀의 농도를 증가시키기 때문에 효율이 증가한 것으로

여겨진다.

Fig. 7, Fig. 8 그리고 Fig. 9는 각각 작업압력, 증착시간 그리고 인가전력의 변수에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 페놀분해 효율을 나타낸 것이다. 결과에서 보는바와 같이 표면조건이 크고, 결정성이 좋은 시편에서 광분해효과가 우수하게 나타났으며, 저결정성 조직에서는 효과가 매우 미약하여 표면형상과 결정성이 분해효율에 매우 주요한 요인으로 작용하고 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 산소가 공급되었을 경우도 TiO<sub>2</sub>만 적용하였을 경우 보다 분해효율이 증가하여 앞의 결과와 일치하였다. 유기물 분해실험에서 최고 효율을 나타낸 시편은 산소분압 23%, 작업압력 1 × 10<sup>-2</sup> torr, 인가전력 8.77W/cm<sup>2</sup>, 기판 가열없이 30분간 증착시킨 시편으로 나타났는데, 이 시편의 미세조직은 결정성이 우수하고 표면조건이 매우 큰 시편으로 박막의 결정성과 표면형상이 동시에 만족되어야 광촉매 효율이 상승작용을 일으키는 것으로

Table 2. Sputtering conditions of the TiO<sub>2</sub> thin film specimens.

Sample	O <sub>2</sub> /(Ar+O <sub>2</sub> ) (%)	Sub. Temp.	Working Pressure (torr)	Sputtering Time(min)	D.C.Power (W/cm <sup>2</sup> )
SG-1	10	R.T.	2×10 <sup>-3</sup>	30	8.77
SG-2	23	R.T.	2×10 <sup>-3</sup>	30	8.77
SG-3	41	R.T.	2×10 <sup>-3</sup>	30	8.77
SG-4	23	R.T.	1×10 <sup>-2</sup>	30	8.77
SG-5	23	R.T.	2×10 <sup>-3</sup>	10	8.77
SG-6	23	R.T.	2×10 <sup>-3</sup>	60	8.77
SG-7	23	R.T.	2×10 <sup>-3</sup>	30	3.30
SG-8	23	R.T.	2×10 <sup>-3</sup>	30	6.58

확인되었다.

### 3-6. 광촉매 TiO<sub>2</sub>에 의한 *E. coli* 078의 분해작용

현재 국내에서도 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 대한 관심이 높아져 많은 연구가 진행중에 있지만, 그 적용은 대부분 수처리용의 유기물 분해에 국한되어 있다. 이에 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 실생활에 적용하고, 그 가능성을 알아보고자 대장균 (*E. coli* 078)에 대한 살균효과 실험을 행하였다. 살균실험에 사용된 TiO<sub>2</sub> 박막은 페놀분해실험에서 우수한 효과를 보인 것에서 효과가 미약한 것까지 8개를 선택하여 사용하였으며, 이들 시편이 제조된 조건을 Table 2에 나타내었다.

TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막을 이용한 *E. coli* 078의 살균실험은 Kayano<sup>9)</sup> 등이 사용하였던 방법을 참고로 행하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 'control' 이라고 표시된 데이터는 광촉매 없이 UV만 조사시켰을 경우를 나타낸 것이며, UV만 조사시켰을 경우에 잔존한 *E. coli* 078의 colony 수를 100으로 정하였을 때 각각의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막의 살균실험 후 생존율을 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막을 사용한 시료들은 살균실험 후 모두 colony의 수가 감소하여, control일 경우보다 *E. coli* 078의 생존율이 10~70%까지 감소한 것을 알 수 있다. 가장 효율이 우수하게 나타난 SG-4 시편의 경우는 control의 경우보다 70% 이상의 높은 살균효율을 나타내었으며, 이 시편은 페놀분해실험에서도 가장 좋은 효율을 나타낸 것으로 살균실험에서도 우수한 효과를 보이고 있음을 알 수 있었다.

*E. coli* 078의 수가 감소하는 것은 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의해 생성된 OH radical이 *E. coli* 078 cell의 외부 세포벽을 산화시켜 파괴하기 때문으로 알려져 있으며, 이러한 결과는 기존의 고체표면에 존재하는 세균을 제거하기 위하여 고온 및 장시간의 열처리나 약품을 사용한 화학처리가 필요하였던 것과는 달리 상온에서 자외선만 조사시키는 것으로도 매우 뛰어난 살균효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 또한 침투력이 강한 자외선이 사용되므로 용액 내에서도 적용할 수 있어 매우 다양한 응용 분야를 가질 것으로 예상된다.

### 3-7. TiO<sub>2</sub> 박막의 표면구조가 광촉매 효율에 미치는 영향

Huiyao 등<sup>10)</sup>은 R.F. sputtering을 사용하여 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막에서 (112)면의 우선방향을 가지는 경우에 촉매 활성이 우수하다고 하였으며, 결정구조, 표면형상 및 우선

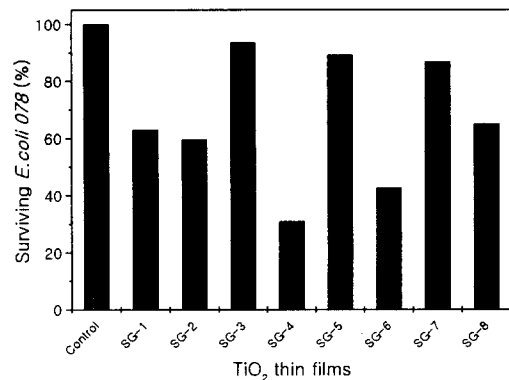
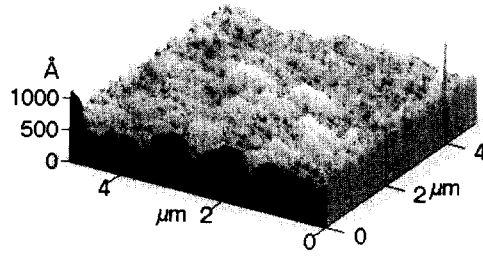
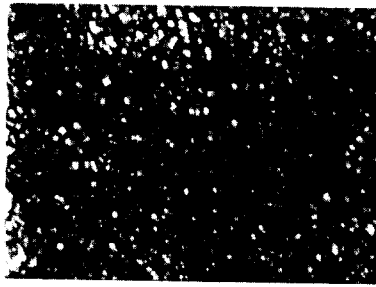
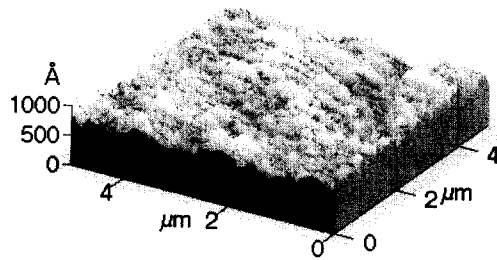
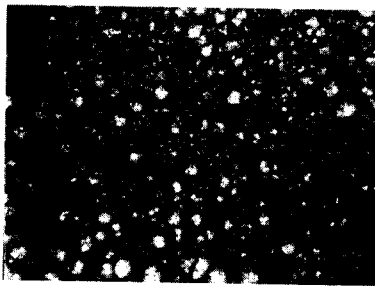


Fig. 10. Survival percent of *E. coli* 078 under UV illumination on TiO<sub>2</sub> thin films.

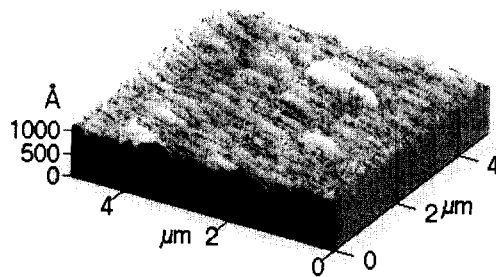
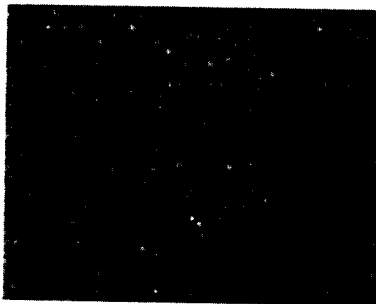
방향의 차이에 의해 TiO<sub>2</sub> 박막의 광촉매 반응성이 크게 변화한다고 하였다. 또한 Atsuo<sup>11)</sup>는 (101)면의 우선방향을 지닌 박막을 제조하여 다공성이고 미세한 결정립을 가진 경우가 광촉매 효율이 좋다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면상태와 광촉매 효율과의 관련성을 조사하기 위하여 시편의 표면을 AFM을 이용하여 표면조도를 관찰하였다. *E. coli* 078의 살균실험에서 광촉매 효율이 가장 우수하였던 SG-4, 중간 정도의 효율을 보인 SG-2와 매우 낮은 효율을 나타낸 SG-7 시편을 각각 선택하여 AFM 측정을 하였으며, 이들 시편표면을 주사전자현미경으로 관찰 비교한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. SG-4는 산소분압 23%, 작업압력 1×10<sup>-3</sup>torr, 인가전력 8.77W/cm<sup>2</sup>에서 30분간 증착시킨 시편으로 삼상조직의 발달로 표면조도(RMS)가 205Å 정도의 거친 표면조도를 나타내고 있으며, 입자간 간격이 크고 넓은 다공성의 조직을 갖고 있다. SG-2은 광촉매 효율이 SG-4 보다 작은 시편으로 RMS가 116Å 정도로 감소하여 평활해진 형상을 나타내고 있다. 광촉매 효율이 가장 적게 나타난 SG-7의 경우는 산소분압 23%, 작업압력 2×10<sup>-3</sup>torr, 인가전력 3.30W/cm<sup>2</sup>에서 30분간 증착시킨 것으로, RMS가 65Å 정도로 매우 매끄러운 형상을 보이고 있다. 이러한 결과로 미루어 anatase TiO<sub>2</sub> 박막은 저결정성이거나 표면조도가 작을 경우에는 광촉매효과가 감소함을 알 수 있었다. 결정성이 우수한 경우는 반도체 특성인 전자와 홀의 생성 효율이 증가하고 표면적이 커지면 전자와 홀의 생성수가 증가하기



(a) SG-4



(b) SG-2



(c) SG-7

Fig. 11. SEM & AFM images on morphology of TiO<sub>2</sub> thin films. (a) SG-4 (b) SG-2 (c) SG-7

때문에 광촉매 효율이 증가하는 것으로 나타났다. 앞의 연구자에 의하여 밝혀진 바와 같이 결정성과 표면조도는 광촉매 효율에 매우 중요한 인자임을 확인하였으나, 본 실험에서 제조된 시편의 경우는 X-선 회절실험 결과 우선방향이 검출되지 않아 우선방향에 의한 광촉매 효율은 조사할 수 없었다.

광촉매효과는 전체 면적에 관계없이 단지 자외선이 닿는 면적에 한하여 반응하기 때문에, 초기의 광촉매 연구는 광촉매의 표면적은 효율과 관계가 없다고 알려져 있었다.<sup>12)</sup> 그러나 근래의 연구에서는 매우 미세한 분말을 제조하여 측정한 결과, 표면적이 증가할수록 광촉매 효과도 증가한다는 보고가 나오고 있다.<sup>13)</sup> 본 연구에서는 분말이 아닌 박막에 대한 실험으로 분말의 경우와 마찬가지로 광촉매의 표면적

이 광촉매 효율에 비례하는 결과를 얻을 수 있었으며, 자외선의 조사방향에 따른 광촉매효율과 표면적 측정의 중요한 변수가 될 수 있는 nanopore 및 nanocrystal에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

반응성 스피터링법으로 anatase TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하여 광촉매 효율에 관한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폐놀을 이용한 유기물 분해 실험 결과, 저결정성 박막의 경우에는 분해효과가 매우 미약하였으며, 섬상조직이 발달하여 표면조도가 크고, 결정성이 우수한 박막의 광촉매 효율이 우수하게 나타나 표면형상과 결정성이 분해효율에

매우 주요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있었다.

2) 산소를 주입하였을 경우에는 산소가 전자수용체로 작용하여 유기물 분해효과가 최고 2배 이상 증가하였다.

3) *E.coli* 078을 이용한 살균실험에서도 유기물 분해의 경우와 같이 표면조도 및 결정성이 살균효율을 결정하였으며, UV만 조사한 경우 보다  $TiO_2$  박막을 사용한 경우가 최고 70% 이상의 살균효과 증가를 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. 김승희, *첨단환경기술*, **8**, 130(1995).
2. M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, 341 (1993).
3. Sung-Joon Kim, Seong-Kwon Shin, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **21** (2), 263 (1999).
4. Gun-Dae Lee, Jin-Hwan Park, Byung-Hyun Ahn, Seong-Soo Hong, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **20** (11), 1599 (1998).
5. 정연균, "광촉매  $TiO_2$ 를 이용한 페놀의 산화처리에 관한 연구", 박사학위논문(1996).
6. Joon-Wun Kang, Hoon-Soo Park, Kwang-Ho Choei, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **17** (3), 283 (1995).
7. 資源環境對策誌, **33** (3), 33 (1997).
8. 임무창, *첨단환경기술*, **7**, 106 (1998).
9. Kayano Sunada, Yoshihiko Kikuchi, Kazuhito hashimoto, Akira Fujishima, **32** (5), *Environmental Science & Technology*, 726 (1998).
10. Huiyao Wang, Tianmin Wang and Pei Xu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **9**, 327 (1998).
11. Atsuo Yasumori, K. Ishizu, S. Hayashi and K. Okada, *J. Mater. Chem.*, **8** (11), 2521 (1998).
12. Kyriaki E. Karakitsou and Xenophon E. Verykios., *J. catalysis.*, **152**, 360 (1995).
13. M. Anpo, T. Shima, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4305 (1987).