

DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 광촉매박막(TiO₂,TiO-N)제조 및 오염물질 제거에 관한 연구

정원상[†] · 박상원

계명대학교 환경과학과

(2004년 7월 26일 접수, 2004년 12월 21일 채택)

Studies on Photocatalytic Thin Films(TiO₂,TiO-N) Manufactured by DC Magnetron Sputtering Method and it's Characteristics for Removal of Pollutants

Weon sang Jeong[†] · Sang weon Park

Department of Environmental Science, Graduate School, Keimyung University

ABSTRACT : TiO₂ was deposited by DC magnetron sputtering on glass surface under various sputtering parameters such as discharge power(0.6~5.2 kW), substrate temperature(R.T~350°C), Ar and O₂ flow ratio with 0~50 sccm(Ar+O₂ 90 sccm) and about 1 mtorr of pressure. TiO-N thin film was prepared under same sputtering conditions for TiO₂ thin film except flow ratio(Ar+O₂+N₂ 90 sccm). The sheet resistance of thin films deposited under these parameters was measured to analyze electronic characteristic and thin film's thickness(α -step), surface roughness(AFM) and formation construction(FE-SEM, XRD) were also measured to draw optimal sputtering parameters. In order to evaluate photo-activity of thin film(TiO₂, TiO-N) made in optimal parameters for removal of pollutants, toluene among VOCs and Suncion Yellow among reactive dyes were chosen to probe organic compounds for photo-degradation. It was shown that the photo-catalytic thin films had a significant photo-activation for the chosen contaminants and especially TiO-N thin film showed maximum efficiency of 33% for toluene(5 ppm) removal in visible-light range.

Key Words : TiO₂ Thin Film, TiO-N Thin Film, DC Magnetron Sputtering, Photo-Activity

요약 : TiO₂박막은 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 다양한 스퍼터링 파라미터(전력 0.6~5.2 kw, 기판온도 실온~350°C, 산소량 0~50 sccm(O₂+Ar 90 sccm, 압력은 약 1 mtorr))를 통하여 증착되었다. TiO-N박막도 가스의 유량비를 제외하고는 TiO₂박막과 같은 스퍼터링 조건하에서 증착되었다. 이러한 스퍼터링 파라미터에서 증착된 박막의 전기적 특성을 분석하기 위하여 시트저항을 측정하였고, 박막의 두께(α -step), 표면 거칠기(AFM), 형성 조직(FE-SEM, XRD)을 분석하여 최적 스퍼터링 파라미터를 도출하였다. 최적 스퍼터링 파라미터에서 제조된 (TiO₂, TiO-N)박막을 이용하여 광활성도를 평가하기 위하여 VOCs물질 중 toluene, 반응성 염료인 Suncion Yellow를 대상 물질로 선정하여 적용성 연구를 수행하였다. 실험에서 광촉매 박막은 적용물질에 대해서 광활성을 양호하게 보였으며, 특히 TiO-N광촉매 박막은 가시광 영역에서도 최대 33%의 톨루엔(5 ppm) 제거 효율을 나타내었다.

주제어 : TiO₂박막, TiO-N박막, DC 마그네트론 스퍼터링, 광활성도

1. 서론

최근 빛에너지를 이용한 청정·대체 에너지의 제조와 환경유해 물질의 제거를 위한 광촉매 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히, TiO₂는 우수한 광화학적 안정성, 효과적인 전하분리, 높은 산화·환원력 및 상업적 적용성을 갖기 때문에 가장 유망한 광촉매 소재로 알려지고 있다.¹⁾

이러한 광촉매는 분말형태와 지지체에 고정화하여 사용하는 두 가지 방법이 있으며 효율에 있어서는 광반응면적

이 큰 분말을 그대로 사용하는 방법이 높은 결과를 보이고는 있으나 처리 후 광촉매를 다시 회수해야 하고 2차 오염을 유발시키는 문제점을 가지고 있기 때문에 TiO₂광촉매의 고정화는 필수적이라고 하겠다.²⁾

TiO₂박막은 광촉매로서의 우수한 성질 이외에도 화학적으로 매우 안정하고 기계적 표면 경도가 우수하여 코팅용 박막으로 널리 활용되고 있으며 가시광선 및 근적외선 영역에서 우수한 광투과도와 높은 굴절율을 가지므로 반사방지막으로 널리 이용되고 있다. 특히 전장하에서 색상이 변화하여 EC(elec-trochromic) 표시소자로서의 이용, 산소농도에 따라 전기저항이 변하는 전도도 변화형 산소센서 등으로 이용될 수 있는 매우 활용도가 높은 박막재료이다.^{3,4)}

TiO₂박막의 제조방법으로는 sol-gel법, 진공 증착법, 화학

[†] Corresponding author
E-mail: wsjeong@kmu.ac.kr
Tel: 053-580-5556

Fax: 053-580-6292

기상증착법(chemical vapor deposition: CVD), 스퍼터링법 등이 알려져 있다. 일반적으로 스퍼터링을 이용한 TiO₂ 박막은 TiO₂ 세라믹 타겟을 이용하거나 금속성 Ti 타겟을 사용하여 아르곤과 산소의 혼합가스를 이용한 반응성 스퍼터링 방법을 이용하고 있다.^{5~7)}

이러한 방법 중 반응성 마그네트론 스퍼터링법은 금속 타겟을 사용하여 높은 증착속도를 얻을 수 있으며, 비교적 낮은 진공도에서 박막제작 작업을 할 수 있다. 또한 박막의 조성을 쉽게 제어할 수 있다는 장점이 있어 상업적으로도 대량생산에 높은 가능성을 지니고 있다.

따라서, 저온에서 광활성을 가지는 anatase 및 rutile TiO₂ 박막 제조가 가능하고, 화학양론비 조절이 용이하며, 대면적 균일 코팅 제조가 가능하여 산업적 응용 가치가 높은 스퍼터링법 중 RF 스퍼터링에 비해 증착속도가 빠른 DC 마그네트론 스퍼터링(sputtering)법을 이용하여 TiO₂ 광촉매를 제조하고자 한다.

박막의 결정조직과 화학양론조성, 광학적 특성 등은 스퍼터링시 성막조건인 전력, 작업압력, 온도, 산소의 비율에 따라 크게 변화한다고 보고되어지고 있다.^{8,9)}

이들 조건에 대해 국내외에서 다각도의 연구가 행해지고 있으나 Ti 타겟을 이용한 산화물 박막제작 특성 및 그 전처리 과정에 대해서는 거의 연구된 바가 없다.

아크릴, PC(poly-carbonate), PCB 등의 PI(polyimide) 및 유리의 표면 처리 방법에는 마이크로웨이브, 이온빔 및 RF 혹은 DC에 의한 방전 발생법으로 표면처리 하는 대기압 플라즈마 표면처리 방법을 많이 연구, 개발하고 있다. 대기압 플라즈마법은 비교적 값이 저렴한 편이나 샘플이 대기 중에 오염이 되는 문제가 있고, 이온빔에 의한 방법은 설비 구입비가 높고 표면 처리 시간이 긴 문제가 있으며 RF 혹은 DC에 의한 방법은 사용이 용이하나 설비 구입비가 높으며 불순물에 의해서 샘플이 오염될 가능성이 높은 결점이 있다.

이러한 이유로 설비가격이 저렴하고 처리샘플이 많고 처리시간이 짧은 microwave를 이용한 기체 표면의 전처리에 이은 Ti 타겟 스퍼터링 방법을 채택하여 광촉매 박막을 제조함에 있어 전력, 진공압력, 온도, 산소비율에 따른 공정상의 변수를 조사함으로써 최적 조건의 박막을 제조하고자 하였다.

한편, TiO₂ 박막은 태양광이나 형광등하에서 광활성도가 낮으므로 현실 적용성에 있어서 많은 제약을 받고 있다. 이러한 TiO₂ 박막의 결점을 보완하고 광촉매 박막의 광범위한 현실 적용성을 위해서는 TiO-N 박막의 연구·개발이 시급한 실정이다.¹⁰⁾

본 연구에서는 제조된 TiO₂ 박막과 TiO-N 박막의 특성을 비교·분석하고, TiO₂ 박막과 TiO-N 박막을 이용하여 대기 중의 광화학반응에 참여하여 광화학산화물 등의 2차 오염물질을 생성하며 많은 환경적 문제를 발생시키는 VOC 물질 중 toluene과 염색 공장 밀집 지역에서 문제가 야기되는 색도유발 물질인 반응성 염료(Suncion Yellow)를 대상 물질로 선정하여 광촉매 박막의 광활성도를 평가하고자 한다.^{11,12)}

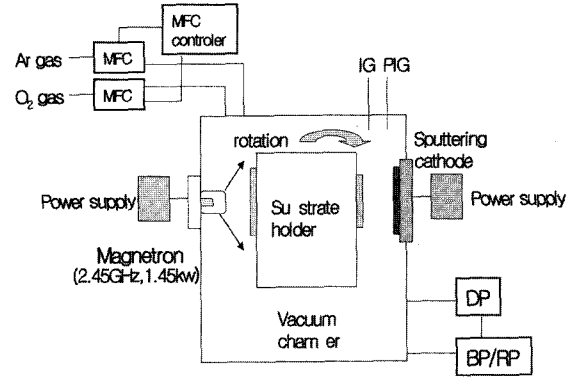


Fig. 1. Batch style magnetron sputtering device (magnetron installation).

2. 실험

본 실험에는 두께 1.1 mm의 soda lime glass 기판을 100 mm×300 mm 크기로 절단하여 사용하였고 전 처리 과정으로 사용한 마이크로웨이브의 사양은 주파수가 2.45 GHz, 소비전력이 2.1 kw이며 마이크로웨이브에 의한 플라즈마 발생의 기체 표면에 대한 영향을 알아보기 위하여 접촉각 측정기(SEO PHEONIX450)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. Fig. 1은 마그네트론을 장착한 Batch 형의 스퍼터링 장비를 나타낸다.

마그네트론 장치는 batch형 스퍼터링 장비의 왼쪽에 설치하였다. Batch형 스퍼터링 장비는 크게 배기부, 캐소드부 및 가스부, 기판부착부의 4부분으로 구성되어 있으며 배기부에서 RP(rotary pump)와 BP(bustapump)를 이용하여 챔버를 약 10⁻² torr 저진공으로 배기하고 DP(diffusion pump)를 이용하여 5×10⁻⁵ torr의 고진공으로 배기하였다.

진공챔버를 충분히 낮은 진공으로 배기해서 성막할 때 챔버 내의 방출가스의 영향을 줄였다. 캐소드에는 타겟을 부착한 백킹플레이트와 기판이외에 박막부착을 방지하기 위한 실드부분이 있다. 타겟트는 Ti, Al 등의 메탈을 부착할 수 있으며 TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃ 등의 산화물 타겟트를 부착할 수 있으며 타겟트에 인가되는 전원의 용량은 10 kw이다. 캐소드(cathode)는 DC 마그네트론 방식을 사용하며 백킹플레이트의 하부에 설치된 자기회로에 의해서 타겟트의 상부에 형성되는 자기장과 타겟트에 인가되는 전기장에 의해서 전자는 타겟트의 상부에서 사인크로이드 운동을 하면서 주입가스를 이온화 시켜 플라즈마를 발생시켜 타겟트의 인접한 상부에 형성되는 시스(sheath)영역에서 이온이 가속이 되어 타겟트를 스퍼터링함으로써 타겟트의 입자는 스퍼터링 되어져서 기판에 부착이 되어 진다.

가스는 불활성가스인 Ar, 반응성가스인 O₂, N₂ 가스를 사용한다. 가스는 MFC(mass flow control)의 설치치를 따라 가스관을 통해서 챔버내로 주입된다. 기판부착부는 12개의 기판을 부착할 수 있으며 구동부에 의해서 챔버내를 회전하며 가열히터에 의해서 약 350℃까지 가열이 가능하며 일정한 온도까지 기판이 가열되어서 캐소드의 타겟트를

지날 때 박막이 기관에 형성된다. 따라서 본 실험의 batch 형 스퍼터링 장비는 플라즈마헤드로 기관의 표면처리를 하고 설정된 일정한 온도까지 기관의 온도를 올려서 캐소드를 지나는 동안 스퍼터링 된 입자들이 기관에 부착되도록 하였다.

스퍼터링 된 박막의 두께는 α -step(DEKTAK3, VEECO)을 이용하여 측정하였고, 박막 표면의 거칠기를 알아보기 위하여 AFM(atomic force microscopy)분석을 행하였으며, 박막의 형성구조는 FE-SEM(S-4200, HITACHI)을 이용하여 분석하였다. 박막의 결정구조를 알아보기 위한 XRD(X'Pert-APD, PHILIPS)분석은 전압:40 kV, 전류:30 mA, Scan speed:0.5°/sec, Step size:0.4°로 하여 2Theta가 Start angle:15.02°~End angle:79.98°인 범위에서 행하여졌다.

TiO₂박막의 광활성 평가 실험 중 Suncion Yellow를 대상 물질로 하여 행한 실험에서는 Suncion Yellow를 초기농도 10 ppm으로 조절하였고 수처리용 UV-lamp(Sankyo Denki Co LTD, 중심파장 254 nm, 40 W) 한 쌍을 고정시킨 반응장치 내부에서 자기교반기와 자석막대를 사용하여 100 rpm의 속도로 교반시켜 현탁상태를 유지하면서 자외선을 조사하여 TiO₂광촉매 박막의 염료(Suncion Yellow) 분해 효율을 색도측정기(UVIKON xs, SHIMADZU)를 이용하여 살펴보았으며 toluene을 대상물질로 하여 행한 실험에서는 특정 농도(5 ppm, 12.5 ppm, 25 ppm)에 따른 TiO₂, TiO-N 박막의 toluene 분해효율을 5.2 L의 부피를 가지는 반응기에서 광반응을 시킨 후 분석 장치인 HP-6890 GC/HP-5973 MSD로 측정함으로써 살펴보았다.

TiO-N의 가시광영역에서의 광활성을 알아보기 위해 형광 등하에서 toluene의 분해 효율을 살펴보았으며, UV하에서의 광분해 효율과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 표면처리 효과

Fig. 2는 PMMA(Poly methyl metha acrylate : 아크릴) 기관과 glass 기관을 진공챔버에 설치하고 DP로 5×10^{-5} torr 까지 진공배기를 하고 Ar/O₂ 유량비를 75/75 sccm으로 주입하여 플라즈마 조사 압력이 14.5 mtorr일 때 조사시간에 대한 기관종류별 접촉각 변화를 나타낸다.

PMMA와 glass기관의 초기 접촉각은 각각 62도, 30도이며 조사시간이 길어질수록 접촉각은 낮아지는 것을 알 수 있다. 기관에 대한 조사시간이 3초 이상이 되면 기관의 접촉각은 4도 이하이며 PMMA기관의 표면처리에 대한 처리 효과가 아주 우수함을 알 수 있다.

Glass기관에 대한 처리효과도 우수한데 glass는 초기부터 표면상태가 SiO₂결합을 하고 있으므로 초기 접촉각이 낮으며 O₂가스를 주입함에 의해서 표면이 더 많이 SiO₂결합을 함으로써 표면에너지가 높아져서 효과가 나타나는 것으로 생각된다.

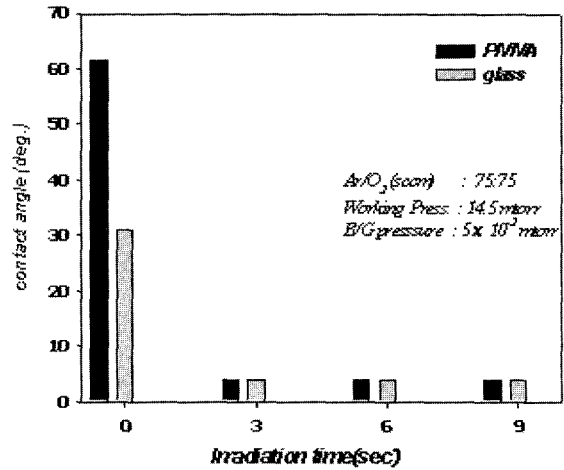


Fig. 2. Contact angle variation of substrate with irradiation time.

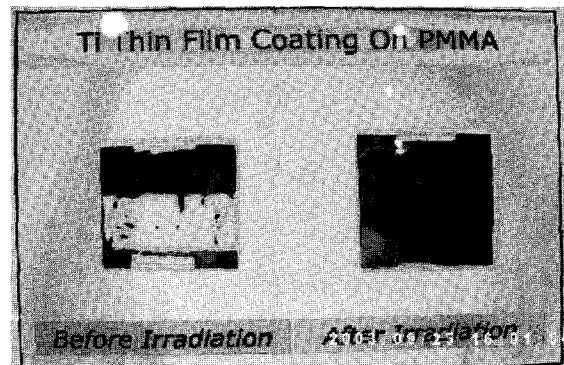


Fig. 3. Evaluation of the adhesion of Ti thin film on PMMA.

이러한 조건으로 플라즈마를 이용하여 기재표면에 표면처리를 한 Ti 박막과 표면처리를 하지 않은 Ti 박막에 대한 부착력 테스트를 하였다. Fig. 3은 PMMA기관의 Ti부착력 테스트 결과이다. 기관에 Ti박막의 두께는 약 3000 Å으로 PMMA기관에 1.9 kw, 압력 1.2 mtorr, 가스 비 Ar/O₂가 1/1에서 실험을 실시하였다. 플라즈마 표면처리 전에는 기관의 표면에너지가 낮아서 코팅된 Ti 박막의 막부착력 테스트(3M 사의 접착력 테이프사용)에서 박막이 벗겨지는 것을 알 수 있다. 반면에 플라즈마 표면처리 후에는 기관의 표면에너지가 높아져서 박막의 부착력이 우수한 것을 알 수 있다.

3.2. 최적의 스퍼터링 공정변수 도출

각각의 온도와 전력에 대한 TiO₂박막의 두께를 Ar/O₂ 유량 비에 따라 실험하였고 한 예를 아래 Fig. 4에 나타내었다. 아래 결과에서 보듯이 박막의 두께는 온도에는 크게 의존성을 보이지 않았으며, Ar/O₂(Ar + O₂ 90 sccm)유량 비에서 O₂량이 증가할수록 박막의 두께가 현저히 감소함을 확인하였다.

또한, 각각의 Ar/O₂유량 비에서 소비전력에 대한 박막의 두께변화를 살펴본 결과 2.9 kw에서 박막의 두께가 가장 균일성을 보였다.

Fig. 5는 위에서 도출된 전력 2.9 kw에서 산소량의 변화에 대한 박막두께의 변화를 나타낸 것이다. 기판온도가 100°C의 경우에는 다른 경우에 비해서 2배 이상의 두꺼운 박막두께를 나타내고 있는 것에 대해서는 재현성을 확인할 예정이다. 산소유량이 많아짐에 따라 박막의 두께는 얇아지며 산소유량 20 sccm 이상에서부터 두께 변화가 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 타겟 표면에 산소가 포화가 되어 있으므로 스퍼터링 레이트가 낮아져서 크게 변하지 않는 것으로 사료된다.

실험에 사용한 기판의 정확한 sheet(시트)저항을 측정하기 위하여 기판 길이 300 mm의 상, 중, 하부에서 시트저항 값을 측정하였으나 시트저항 값은 균일성이 아주 양호하였다.

Fig. 6은 산소량을 0~60 sccm으로 변화시켰을 때 시트저항의 변화를 나타낸다.

시트저항은 산소유량이 30 sccm 이상부터 무한대 값을 나타낸다. 이것은 30 sccm 이상부터 Glass기판 위에 증착된 물질이 Ti라기 보다 TiO₂임을 나타낸다고 하겠다.

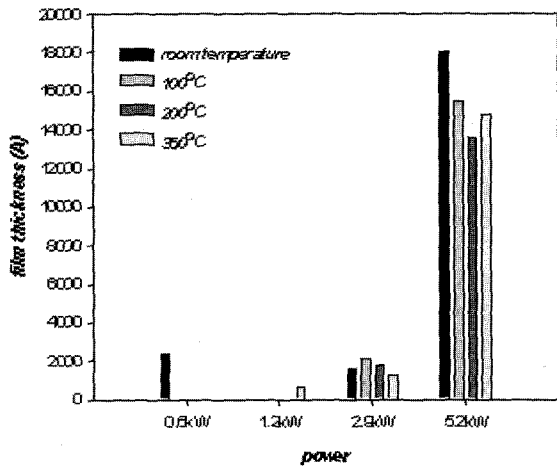


Fig. 4. TiO₂ thin film thickness at different discharge powers and temperatures. (Ar/O₂ 60/30 sccm)

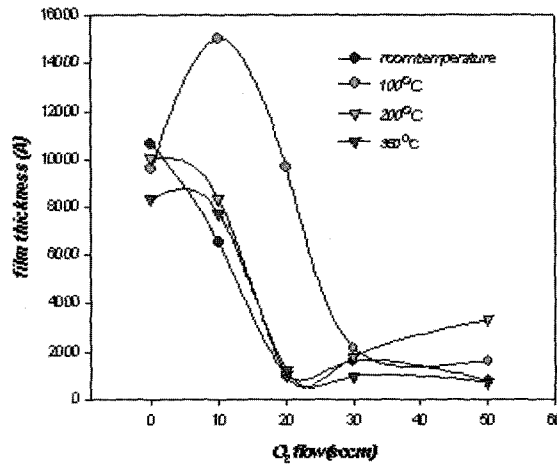


Fig. 5. TiO₂ thin film thickness as a function of O₂ flow (2.9 kw).

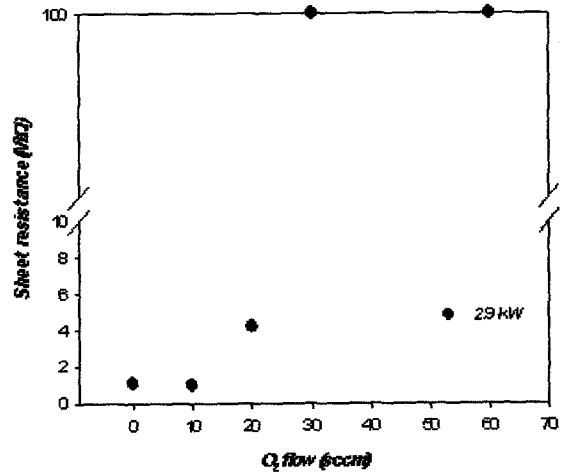
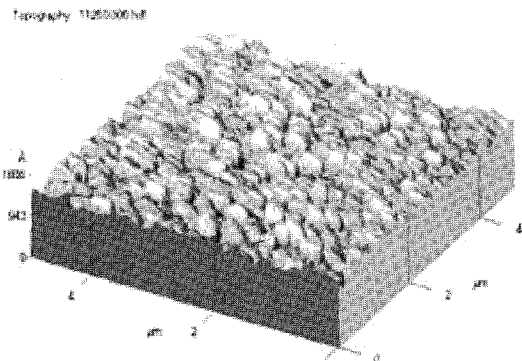


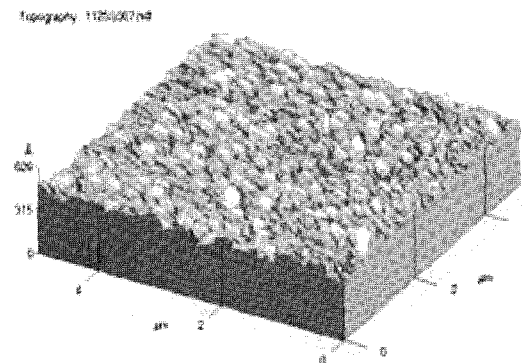
Fig. 6. Sheet resistance of TiO₂ thin film prepared with various O₂ flow rates.

Glass상에 TiO₂박막 도포의 균일성을 측정하기 위하여 산소 유량비에 대한 표면 거칠기를 AFM분석을 통하여 알아보았다. 박막표면의 평균 거칠기는 산소유량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며 특히 산소유량이 20 sccm이 되면서부터 평균 거칠기가 급격히 떨어짐을 확인하였다.

Fig. 7은 전력 2.9 kw에서 총 유량이 90(O₂ + Ar) sccm일 때 Ar 90 sccm을 인입했을 때와 Ar 60 sccm, O₂ 30 sccm을 인입 했을 때 AFM분석을 한 것이다.



(a) 2.9 kw, O₂ 30 sccm



(b) 2.9 kw, Ar only

Fig. 7. AFM image of TiO₂ thin films prepared with different O₂ flow ratios.

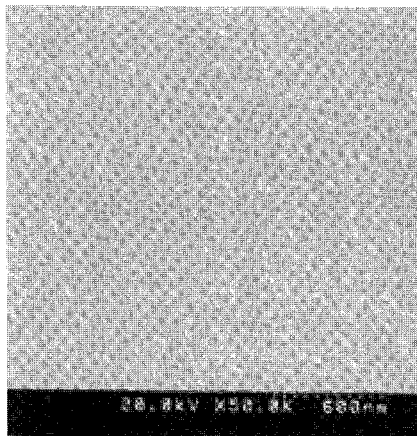
(a)와 (b)의 평균 거칠기는 각각 112 Å, 28.3 Å로 O₂가 30 sccm 인입된 박막이 훨씬 균일하게 고른 이미지를 보임을 확인하였다.

위에서 살펴 본 실험 결과를 통하여 최적의 TiO₂ 박막을 성막하기 위한 스퍼터링 공정조건을 Table 1에 나타내었다.

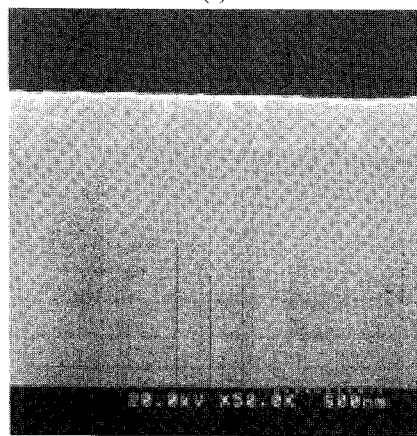
Fig. 8은 Table 1의 스퍼터링 공정조건에서 스퍼터링 하여 성막 된 TiO₂박막의 FE-SEM분석을 한 사진이다. Fig. 8의 (a)는 TiO₂박막의 표면, (b)는 TiO₂박막의 단면을 나타내며 박막 표면에 TiO₂의 결정이 이루어 졌으며 약 2000~3000 Å 정도의 박막 두께를 가지는 TiO₂박막이 잘 형성되어 있음을 알 수 있다.

Table 1. Sputtering process condition for TiO₂ thin film coating

Item	sputtering process condition
Power	2.9 kw
Substrate temperature in chamber	300°C
Pressure in chamber	1 mtorr
S-T distance	80 mm
Ar/O ₂ flow ratio	60/30 sccm
Sputtering time	10 min



(a)



(b)

Fig. 8. FE-SEM micrographs of TiO₂ thin film surface and crosssection.

3.3 TiO₂와 TiO-N의 비교

TiO₂는 밴드갭 에너지가 3.2 eV, 즉 빛의 파장으로 환산하면 약 $\lambda = 390$ nm의 자외선만을 흡수하여 전자여기상태(excited electronic state)가 되어 산소와 히드록실 라디칼의 형성을 도와 알데히드, 산화질소, 기타 가스들 및 유기용매를 분해한다.¹³⁾ 이러한 자외선 영역에서만 활성을 띄는 TiO₂의 한계점을 극복하고 실용성을 가질 수 있는 광촉매의 연구가 필요하다. 한편 신소재인 TiO-N박막이 가시광영역에서 광활성 성능이 우수한 것으로 보고되었다.¹⁴⁾

여기에 착안하여 스퍼터링 방법으로 Ti타겟에 O₂, N₂ 반응성 가스를 인입하여 TiO-N 결정성 박막을 제조하는데 성공하였으며 TiO-N의 성능을 TiO₂와 비교 분석하였다. TiO₂박막을 성막 할 때는 스퍼터링 시간을 20 min으로 하였으며 나머지 공정 변수는 Table 1에 나타난 스퍼터링 공정조건과 동일하게 성막 하였고, TiO-N박막은 Ar/O₂/N₂ 유량비를 30/30/30 sccm으로 하여 20 min 스퍼터링하여 성막 하였다.

Fig. 9는 X-선 회절각을 20~70도로 주어서 관찰한 TiO₂, TiO-N박막의 XRD분석 결과이다. 관찰된 결정의 피크는 모두 아나타제를 나타내며 TiO₂박막과 TiO-N박막에는 XRD 피크의 차이가 없음을 알 수 있다. 이것은 TiO₂의 산소의 결정위치에 질소가 치환되어서 결정의 피크가 변함이 없는 것임을 나타낸다. 또한, TiO-N박막의 피크가 더 높게 나타남을 확인했다.

Fig. 10은 TiO₂, TiO-N박막의 흡광도를 나타낸 것이다. 흡광도는 약 270 nm에서는 동일한 값을 보여주지만 270 nm 이상에서는 TiO-N박막이 TiO₂박막보다 흡광도가 높음을 보여준다. 이것은 가시광선 영역에서 TiO-N박막이 TiO₂박막보다 더 활성을 가지고 있는 것을 의미하며 Ti-O결합 사이에 N이 치환되어서 일부 밴드갭에너지의 감소효과를 가져옴으로써 가시광선영역에서 활성을 가지게 되는 것이다.

Fig. 11은 TiO₂ 및 TiO-N박막제작 후 접촉각변화를 나타낸 것으로 접촉각이 낮을수록 친수성이 강하며 박막의 표면에너지가 높음을 의미한다. 측정할 동안 샘플은 형광등

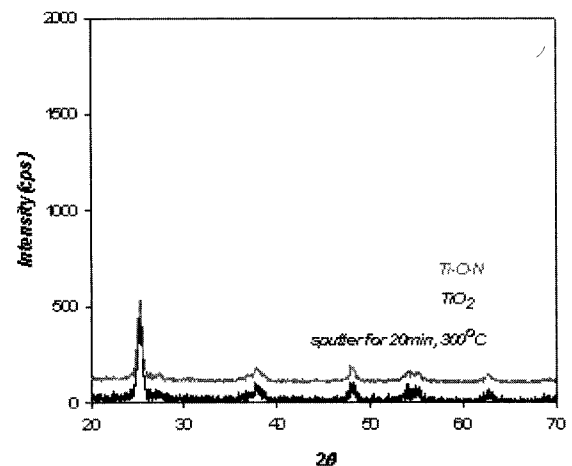


Fig. 9. XRD patterns of TiO₂ and TiO-N.

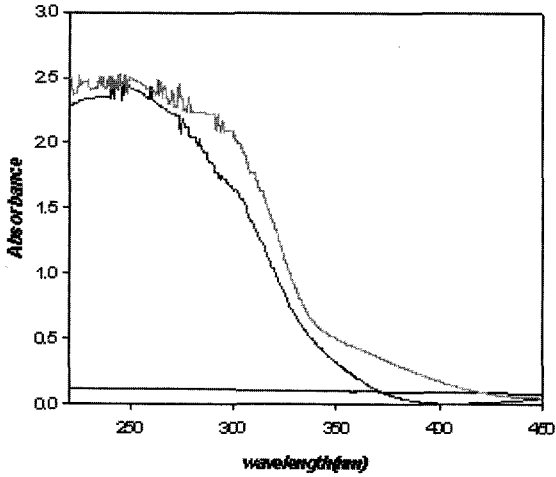


Fig. 10. Absorption spectra of TiO₂ and TiO-N.

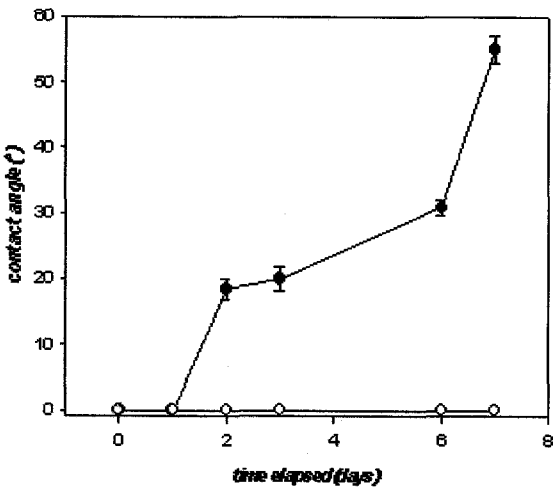


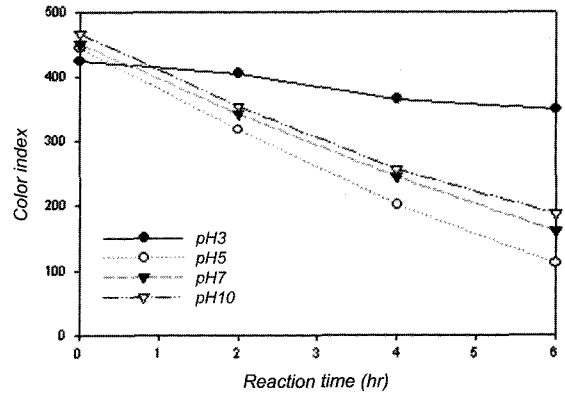
Fig. 11. Contact angle variation of TiO₂ and TiO-N thin film with elapsed time.

아래에 하루에 약 10시간 방치하였다. 7일 경과에도 불구하고 TiO-N박막의 접촉각은 변화가 없고 TiO₂의 박막은 약 58 도로 상승함을 보여준다. 이것은 TiO-N박막이 친수성을 유지하는 지속성이 TiO₂박막보다 뛰어남을 나타낸다.

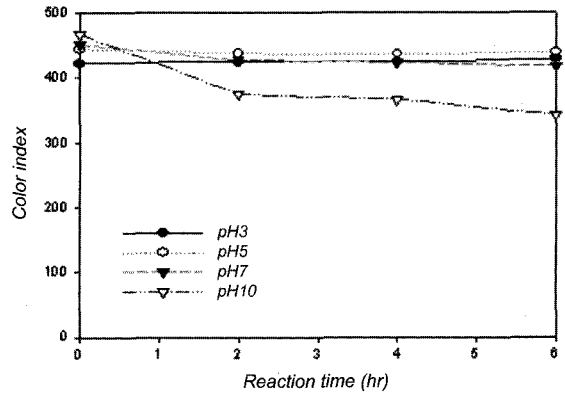
3.4. 박막의 광활성도 평가

아래 Fig. 12는 UV(UV-C, 중심파장 254 nm)광량을 40 W로 하여 pH(3, 5, 7, 10)조건에서 반응성 염료 중 Suncion Yellow를 대상으로 TiO₂박막에 의한 색도 분해를 반응 시간에 따라 측정·분석하였으며 공시험은 TiO₂박막을 넣지 않은 상태에서 본 실험과 같은 조건으로 하여 비교하였다.

염료는 반응시간이 진행됨에 따라 분해되는 경향을 보이며 분해 효율은 6 hr 반응하여 pH 5, 7에서 각각 75%(initial color : 444, final color : 111), 64%(initial color : 451, final color : 161)로 아주 우수하게 나타남을 확인 할 수 있었다. 한편, b는 색도 분해 실험에 대한 공시험을 나타낸 것으로 광촉매가 존재하지 않는 상태에서 단지 UV만으로는 염료가 거의 제거되지 못함을 보여준다. 본 염료(Suncion



(a) main



(b) blank

Fig. 12. Suncion Yellow degradation on TiO₂ thin film photocatalyst under different pH values.

Yellow) 분해실험에서 10 ppm으로 모두 동일하게 제조된 시료를 사용하였음에도 불구하고 초기 색도가 pH 별로 틀린 것은 색도 유발물질이 pH에 영향을 받는다는 반응성 염료의 특성 때문이다.

TiO₂박막이 광활성을 가장 잘 띄는 조건인 pH 5, 7에서 스퍼터링 시간에 따른 광활성도를 Fig. 13에 나타내었다. 스퍼터링 시간이 30 min일 때 색도 분해가 잘 일어남을 확인할 수 있었고, 특히 pH 5 조건에서는 88%(initial color : 474, final color : 57)의 염료 분해 효율을 보였다. 이것은 육안으로 확인했을 때 무색으로 보이는 정도로 까지 색도가 분해되었음을 의미한다.

Fig. 13은 Fig. 4에서 확인 한 결과와 유사하게 전력이 강하면 많은 입자가 스퍼터링 되어 기판 표면에 증착이 많이 되어 박막 두께가 두꺼워 지듯이 스퍼터링 시간이 길어짐으로 인해 TiO₂물질이 glass기판위에 많이 증착함을 스퍼터링 시간에 따른 염료 분해 실험을 통해서 간접적으로 확인할 수 있는 실험 결과이다.

위의 실험 결과 Fig. 12, 13을 통하여 TiO₂박막이 광활성을 가짐을 확인하였으며, TiO₂, TiO-N박막의 특성상 활성도가 더 높게 나타날 것으로 사료되어지는 VOCs물질 중 toluene를 대상 물질로 선정하여 형광등과 자외선 하에서의 toluene의 분해 효율분석을 아래 Fig. 14와 15에 나타내었다.

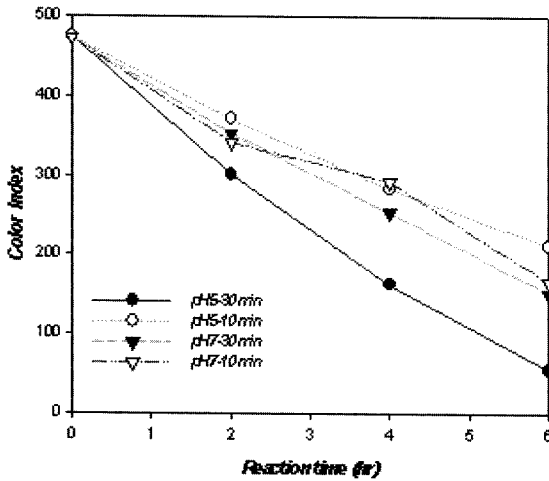


Fig. 13. Suncion Yellow degradation on TiO₂ thin film photocatalysts prepared with different sputtering time.

Fig. 14는 toluene농도가 12.5 ppm 일 때 UV(20 W)하에서 반응시간을 12 hr으로 주어 TiO₂박막과 TiO-N박막의 toluene분해 효율을 비교 분석하였다. 실험 결과 TiO-N박막이 TiO₂박막보다 toluene분해에 대한 광활성이 약 10% 이상 높게 나타났다. 이는 Fig. 10의 광흡수 스펙트럼 분석에서 TiO-N박막의 광흡수도가 높게 나타남과 일치하는 결과라 사료된다.

그리고 TiO-N박막 광촉매에 대한 장파장 영역에서의 광활성도를 평가하기 위하여 toluene농도가 12.5 ppm 일 때, 40 W의 형광등에서의 toluene 가스의 분해 능력을 조사 분석하였다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 40 W의 형광등을 조사하였을 경우 TiO-N에 의한 toluene 가스 분해능이 약 33%이상 제거되었으며 반면 TiO₂에 의해서는 분해가 거의 되지 않았음을 실험 결과 확인하였다. 이 결과는 TiO-N박막 광촉매의 흡수파장이 장파장 영역으로 이동되었기(Fig. 10) 때문에 자외선보다 훨씬 장파장인 형광등 영역에서 toluene 가스가 분해되었다고 사료된다.

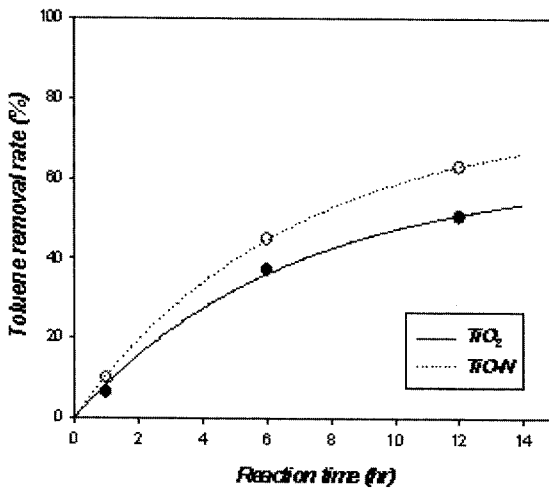


Fig. 14. Comparison of activities of TiO₂ and TiO-N for the photo-degradation of toluene in ultraviolet.

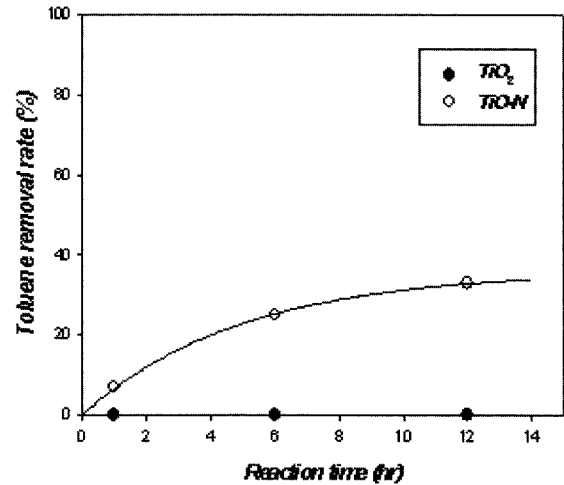


Fig. 15. Comparison of activities of TiO₂ and TiO-N for the photo-degradation of toluene in visible light.

4. 결론

DC reactive sputtering법으로 공정 변수를 변화시키며 최적의 공정조건을 도출하여 친환경 소재인 TiO₂, TiO-N박막을 성막시키고, 환경 오염물질인 color와 VOCs 물질에 대한 적용성 평가를 하며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 박막 제조 시 O₂ 인입 상태에서 약 1×10⁻² torr압력에서 기체 표면에 마이크로웨이브에 의해 발생된 플라즈마를 조사할 때 아주 우수한 표면의 친수성과 부착력을 얻었다.
- 2) 실험을 통하여 얻어진 최적 공정조건으로 스퍼터링하여 얻은 TiO₂박막을 AFM, FE-SEM, XRD로 분석한 결과 우수한 TiO₂박막임을 확인하였다.
- 3) TiO₂, TiO-N박막의 XRD분석 결과 모두 아나타제 결정피크를 보였으며 광흡수 스펙트럼분석 결과 TiO-N박막의 광흡수 파장이 가시광영역 쪽으로 shift되어 실생활인 태양광이나 형광등 하에서도 광반응을 일으킬 수 있는 가능성을 보였다.
- 4) 제조 된 TiO₂, TiO-N박막은 환경 오염물질의 제거에 효과를 나타내어 친환경적인 소재임을 확인하였으며 신소재인 TiO-N박막의 광활성도가 UV(UV-C, 중심 파장 : 254 nm)하에서 우수한 물론 장파장인 가시광에서도 광활성을 나타냄을 확인하였다.

사 사

이 논문은 2004년도 2학기 계명대학교 대학원 학생 학술연구 장학금에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. Chun, H. D., "Advanced oxidation process with TiO₂

- photocatalyst," *J. KSEE*, **16**(7), 809~818(1994).
2. Oh, M. Y., Ra, D. G., Jung, S. C., "Photocatalytic oxidation of ethylene on TiO₂ photocatalysts by CVD," *Appl. Chem.*, **5**(2), 308~311(2001).
 3. Jeong, S. H., Kim, B. S., and Lee, B. T., "Structural and optical properties of TiO₂ films prepared using reactive RF magnetron sputtering," *J. Korean Phys. Soc.*, **41**(1), 67~72(2002).
 4. Jung, M. J., Nam, K. H., Shaginyan, L. R., and Han, J. G., "Deposition of Ti thin film using the magnetron sputtering method," *Thin Solid Films*, **435**, 145~149 (2003).
 5. Takahashi, M., "DT-TiO₂ Thin Films on Glass Substrates as Efficient Photo-catalysts," *J. Mater. Sci.*, **34**(1), 243~246(1989).
 6. Weinberger, B. R., "Titanium dioxide photo-catalysts produced by reactive magnetron sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **66**(18), 2409~2411(1995).
 7. Lili, H., Toshinobu, K., and Sumio, S., "Effects of solvent on properties of sol-gel-derived TiO₂ coating films," *Thin solid films*, **223**, 18~23(1992).
 8. Kim, E. S., Lee, G. H., Kwon, S. C., and Ahn, H. J., "Effect of sputtering parameter on the deposition behavior of TiO₂ thin film," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **14**(1), 8~16(2003).
 9. Yamagishi, M., Kuriki, S., Song, P. K., Shigesato, Y., "Thin film TiO₂ photo-catalyst deposited by reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, **442**, 227~231(2003).
 10. Yoshiaki, S., Hiroharu, K., Tsuyoshi, U., Tamiko, O., "Preparation of high quality nitrogen doped TiO₂ thin film as a photo-catalyst using a pulsed laser deposition method," *Thin Solid Films*, **47**, 189~201(2004).
 11. Kim, S. B., Hamg, H. T., and Hang, S. C., "Photo-catalytic degradation of gas-phase methanol and toluene using thin-film TiO₂ photo-catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**(2), 156~161(2002).
 12. Zheng, S. K., Xiang, G., Wang, T. M., Wang, C., Pan, F., Hao, W. C., "Photo-catalytic activity studies of TiO₂ thin films prepared by r.f.magnetron reactive sputtering," *Vacuum*, **72**, 79~84(2004).
 13. Blake, D. M., Webb, J., Turchi, C., and Magrini, K., "Kinetic and mechanistic over-view of TiO₂-photo-catalyzed oxidation reactions in aqueous solution," *Sol. Energy Mater.*, **24**, 584~593(1991).
 14. Asahi, R., Moridawa, T., Ohwake, T., Aoki, K., and Taga, Y., "Visible-light photo-catalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science*, **293**, 269~271(2001).