

N 도핑된 TiO₂ 광촉매 박막의 제조 및 특성분석

박 상 원 · 남 수 경 · 허 재 은
계명대학교 에너지환경과학과
(2006년 7월 8일 접수; 2007년 4월 27일 채택)

Manufacturing and Characterization of N-doped TiO₂ Photocatalytic Thin Film

Sang-Won Park, Soo-Kyung Nam and Jae-Eun Heo

Department of Energy · Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 8 July, 2006; accepted 27 April, 2007)

In this study, N doped TiO₂ (TiO-N) thin film was prepared by DC magnetron sputtering method to show the photocatalytic activity in a visible range. Various gases (Ar, O₂ and N₂) were used and Ti target was impressed by 1.2 kW-5.8 kW power range. The hysteresis of TiO-N thin film as a function of discharge voltage wasn't observed in 1.2 and 2.9kW of applied power. Cross sections and surfaces of thin films by FE-SEM were tiny and dense particle sizes of both films with normal cylindrical structures. XRD pattern of TiO₂ and TiO-N thin films was appeared by only anatase peak. Red shift in UV-Vis adsorption spectra was investigated TiO-N thin film. Photoactivity was evaluated by removal rate measurement of suncion yellow among reactive dyes. The photodegradation rate of TiO₂ thin film on visible radiation was shown little efficiency but TiO-N was about 18%.

Key Words : Visible light photocatalyst, TiO-N, DC magnetron sputtering, Red shift, Hysteresis, Photodegradation, Suncion Yellow

1. 서 론

현재까지 수많은 연구자들에 의해 연구되어진 바와 같이 광촉매 반응을 이용한 처리기술은 오염물질에 대한 차세대 환경오염방지로 국내외에서 각광을 받고 있다. 광촉매 효과를 나타내는 재료에는 TiO₂, SiO₂, ZnO, WO₃, CdS, ZnS 등이 있으며, 특히 TiO₂는 가격의 저렴성, 우수한 광화학적 안정성, 효과적인 전하분리, 높은 산화-환원력 및 상업적 적용성을 갖기 때문에 가장 유망한 광촉매 소재로 알려지고 있다^{1~2)}.

광촉매 현상은 광촉매로 사용되는 반도체 물질에 밴드갭 에너지 (band-gap energy) 이상의 에너지를 조사하면 전자 (e⁻)와 정공 (h⁺)이 생성되며 이들 중 정공은 광촉매 표면에서 물이나 흡착된 수산화

(Hydroxy group, OH⁻)를 산화시켜 수산화라디칼을 생성시킨다. 수산화라디칼 (OH·)은 직접 유기물과 반응하여 이들을 산화분해 시킨다. 전자는 금속이온들을 원소 형태로 환원시켜 제거하거나 산화 상태를 변화시켜 환경에 보다 적합한 형태로 변환하여 처리 할 수 있다.

이와 같이 광촉매 현상을 이용하면 물 또는 공기 중에 나타나는 모든 형태의 오염물, 즉 유기, 무기 및 미생물을 광촉매에 의한 산화-환원 반응으로 동시에 처리 할 수 있다³⁾.

광촉매는 분말형태와 지지체에 고정화하여 사용하는 두 가지 방법이 있으며 효율에 있어서는 표면적이 큰 분말을 그대로 사용하는 방법이 높은 결과를 보이고 있으나 처리 후 광촉매를 다시 회수해야 하고 2차 오염을 유발시키는 문제점을 가지고 있기 때문에 실용화라는 측면에서 고정화는 반드시 필요하다.

TiO₂ 광촉매의 고정화 기술로는 sol-gel법, ion-

Corresponding Author : Sang-Won Park, Department of Energy · Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5212
E-mail: swpark@kmu.ac.kr

beam technique, sputtering, evaporation, CVD (chemical vapor deposition) 등 다양한 증착 방법이 있으며 이러한 증착 방법 중 저온에서 광활성을 가지는 anatase 및 rutile TiO_2 박막 제조가 가능하고, 화학양론비 조절이 용이하며, 대 면적 균일 코팅 제조가 가능하여 산업적 응용 가치가 높으며, RF 스퍼터링법에 비해 증착속도가 빠른 DC 마그네트론 스퍼터링 (sputtering)법을 이용하여 본 연구를 수행하였다⁴⁾.

TiO_2 광촉매는 band-gap 에너지 (E_g)가 3.2eV로 자외선 대역 (387nm 이하)의 빛에 대하여 촉매 활성을 나타내게 된다. 자외선은 태양광 중 약 2.7%만이 지표면에 도달하기 때문에 태양광 활용을 극대화시키고 그 응용성을 확장하기 위해서는 가시광 광촉매에 대한 연구가 필수적이다⁵⁾.

가시광에서 광활성을 갖게 하는 다양한 연구가 시도되고 있는 가운데 몇몇 연구자들이 Fe, Cr, Pt, Ta 등 금속 이온을 첨가하는 연구와 TiO_2 band 구조에서 O_2 가 결합된 상태인 TiO_{2-x} 를 형성하는 방법을 연구하였지만 금속 이온첨가에서는 열적 불안정성과 캐리어의 재결합 (Recombination) 증가, TiO_{2-x} 에서는 E_g 의 감소로 인한 산화·환원력 (Redox potential) 감소와 전자 이동도 감소의 문제점이 밝혀졌다.

따라서, $E_g \leq 3.2eV$ 의 물질은 금속산화물계에 얼마든지 존재하지만 TiO_2 에 필적할 만큼 화학적으로 안정되고 무공해한 물질체는 아직까지 밝혀지지 않았기 때문에 많은 연구자들은 TiO_2 를 베이스로 한 제 3원소 (N)를 도핑 (Doping)하여 가시광하에서 광촉매 기능을 할 수 있는 물질 ($TiO-N$ 광촉매 박막)을 개발 중에 있다^{6,7)}.

R. Asahi 등은 TiO_2 타겟을 사용하여 스퍼터링법으로 N 도핑된 TiO_2 박막 ($TiO-N$)을 제작하여 광흡수스펙트럼을 가시광선영역으로 이동시킴에 의해 가시광선영역에서 높은 광촉매의 활성도를 갖는 것을 보고하였으나 방전특성, 박막의 구조, 광학적스펙트럼 분석 및 TiO_2 와 특성비교에 대한 보고는 부족한 실증이다⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링법을 통해 TiO_2 와 $TiO-N$ 박막을 제작하여 방전특성 분석, 표면특성을 비교·분석하고, UV와 가시광영역에서 반응성 염료의 제거를 통해 제조된 $TiO-N$ 박막의 가시광 하에서의 광활성을 평가하고자 한다.

2. 실험

2.1. 박막의 제조

본 실험에서는 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링

법으로 박막을 제조하였고 제조장치의 개략적인 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장비는 Batch형으로 Ti (99.9%, Applide Science)타겟에 2.9kW 전력을 인가하여 99.99% 순도의 불활성가스인 Ar 가스와 반응성가스인 O_2 및 N_2 가스를 주입하여 TiO_2 및 $TiO-N$ 박막을 제작하였다. 박막제조 전 처리 과정으로 Ar (90sccm)가스를 유입한 상태에서 10분간 Pre-sputter하여 타겟표면에 이물질들을 제거한 상태에서 기판에 성막하였다. 기판은 유리와 석영을 사용하였다. 초기진공도는 약 5×10^{-2} mtorr 로 배기하고 기판을 회전하여 성막을 했으며, 주입 전체 가수량은 90sccm으로하고 O_2 와 N_2 의 유량을 각각 30sccm으로 하여 TiO_2 와 $TiO-N$ 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 질소 분위기에서 500°C에서 아닐링하였다.

2.2. 박막의 특성 분석

박막의 표면형상과 결정구조는 FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction)을 이용하여 분석하였다. FE-SEM (S-4200, HITACHI)분석은 20kV의 전자빔을 박막 표면과 절단면에 주사하여 막의 표면형상 및 두께를 측정하였고, XRD (X'Pert-APD, PHILIPS)분석은 전압:40kV, 전류:30mA, Scan speed: 0.5°/sec, Step size: 0.4도 하여 2 Theta가 Start angle: 15.02° ~ End angle: 79.98인 범위에서 행하여졌다. UV/Vis spectrophotometer (UV-1601, SHIMADZU)를 이용하여 박막의 광흡수율을 측정하였다. 광흡수율 측정은 Quartz (석영)기판에 증착된 박막을 장착하여 200nm~800nm의 범위에서 파장별 투과도와 반사율로부터 구했다.

제조된 박막의 광분해 효율을 평가하기 위하여 대표적 반응성 염료 (Reactive dyes)인 Suncion Yellow를 선택하여 40W UV와 형광등을 2개를 각

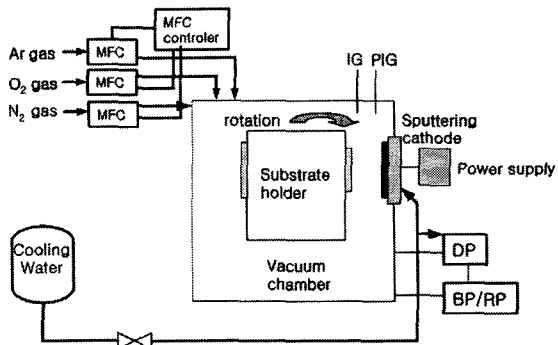


Fig. 1. Schematic diagram of DC magnetron sputtering process system.

1조로 하여 회분식 실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방전전압 (히스테리곡선 측정)

반응성 스퍼터링을 통해 안정되고 재현성 있는 박막제조를 위해 산소 가스 주입량 변화에 따라 타겟에 인가되는 DC 스퍼터링 방전 전압의 비선형적 특성을 살펴보았다. DC 스퍼터링의 방전전압은 초기에 산소가 증가할 경우 상승하며 최고 방전전압에 해당 산소량보다 많이 산소를 주입하면 오히려 감소하는 경향을 보여준다. 이 현상은 순수 금속 물질과 타겟표면 위에 형성된 산화층 물질들의 2차 전자 방출정도가 다르기 때문에 발생한다. Fig. 2는 TiO₂ 박막제작과정에서 산소유량변화에 대한 방전전압 특성이다. 산소가스를 증가시킬 때와 감소시킬 때를 각각 forward와 reverse로 나타낸다. 이때 forward와 reverse의 최대전압이 최대치로 나타나는 산소유량의 차가 발생하는 히스테리 (hysteresis) 특성이 나타난다. 최대의 방전전압에 해당하는 산소유량은 인가전력이 커짐에 따라 높아지며 방전전압의 히스테리현상도 커진다. 동일한 인가전력에서 산소유량이 감소할 경우가 증가할 경우에 비해서 최대방전 전압에 해당하는 산소유량이 낮은 것은 타겟의 표면에 산화된 산소가 전부 스퍼터 되지 않고 남아 있기 때문이다⁹⁾.

Fig. 3은 TiO-N 박막에서의 방전전압 특성이다. 5.8kW를 제외하고 산소가스가 증가할 경우와 감소할 경우에서 방전 전압 치는 거의 같으며 TiO₂ 와

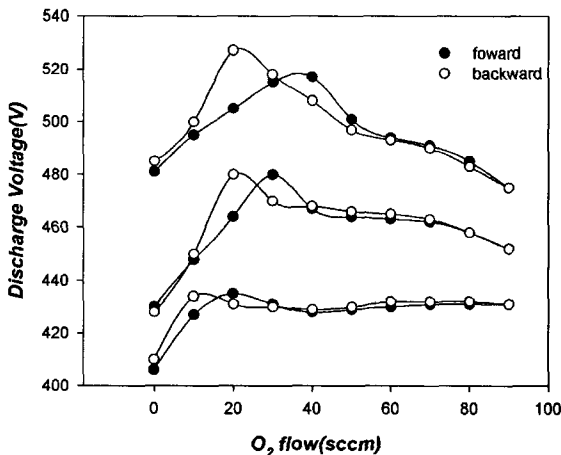


Fig. 2. The discharge voltage as a function of O₂ gas flow for the deposition of TiO₂ thin film with various power. Experimental conditions : (a) 1.2kW and (b) 2.9kW, (c) 5.8kW, total gas flow : 90sccm.

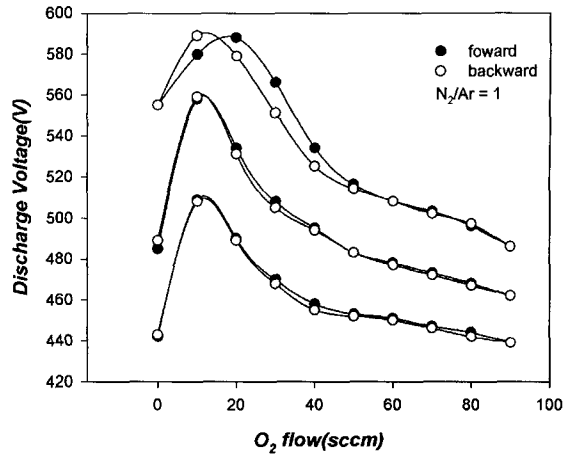


Fig. 3. The discharge voltage as a function of O₂ gas flow for the deposition of TiO-N thin film with various power. Experimental conditions : (a) 1.2kW and (b) 2.9kW, (c) 5.8kW, total gas flow is 90sccm, N_{2(g)}/Ar_(g)=1.

같은 히스테리 특성이 나타나지 않는다. 이때에 사용되는 질소가스는 타겟에 대한 산소의 반응성을 낮추어 줌으로 Ti 타겟에 대한 반응성이 감소되어 안정된 방전전압특성을 얻을 수 있으므로 TiO₂ 박막보다 TiO-N 박막이 안정된 박막제조가 가능하고 박막의 전기적, 광학적 특성제어가 용이한 장점을 가지고 있다.

3.2. 광촉매 박막의 특성분석

Fig. 4는 인가전력 2.9kW 300°C에서 제조한 박막의 표면을 FE-SEM 으로 관찰하여 TiO₂와 TiO-N 박막의 표면과 단면을 비교한 것이다. 입자의 크기

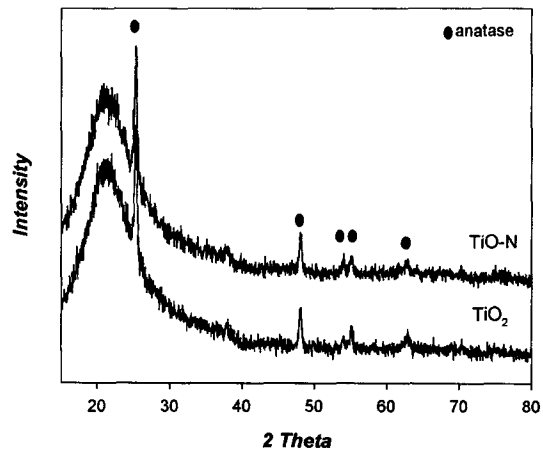


Fig. 4. XRD pattern of TiO₂ thin film and TiO-N thin film deposited with optimal process.

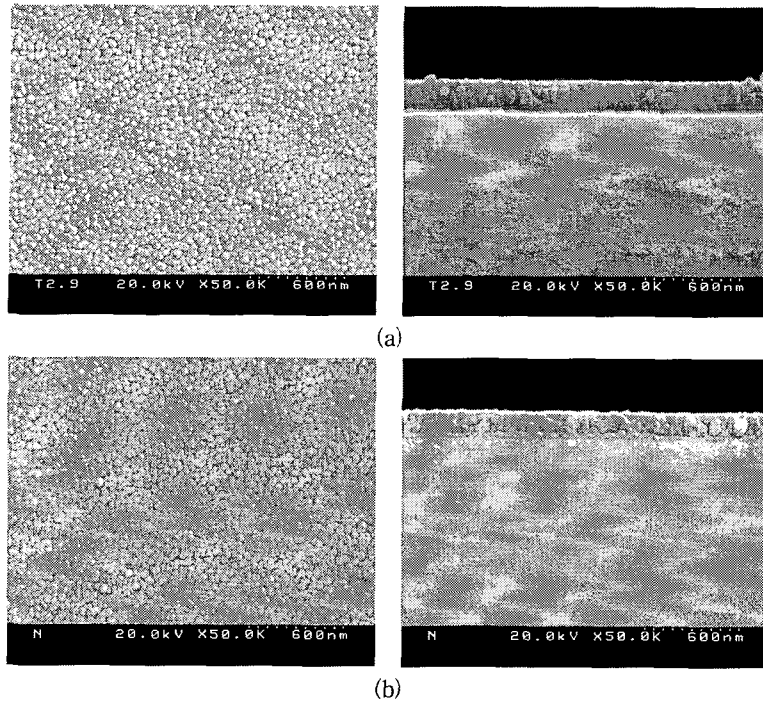


Fig. 5. Surface and cross-sectional FE-SEM images of thin films deposited with optimal process conditions. (a) TiO₂, (b) TiO-N.

가 약 30~40 nm의 박막이 균일하게 잘 형성되었고, TiO₂ 박막의 경우와 같이 TiO-N 박막도 균일한 주상구조를 보여주고 있다. 다만 TiO-N 박막의 경우 불균일한 크기의 입자가 관찰되는데 이는 TiO₂ 박막의 Ti-O 결합 사이에 N이 치환됨으로 인해서 입자 크기의 변화를 줌으로써 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 5는 X-선 회절각이 20~70도인 범위에서 관찰한 TiO₂ 박막과 TiO-N 박막의 XRD (X'Pert-APD, PHILIPS) 분석 결과이다. TiO₂ 박막과 TiO-N 박막에서 관찰된 결정의 피크는 Si 피크를 제외하고 모두 아나타제를 띄었으며 이것은 TiO₂의 산소의 결정 위치에 질소가 치환되어도 결정의 피크가 변함이 없는 것임을 나타낸다. 이러한 결과는 Yoshiaki Suda 등의 연구 결과에서도 아나타제형의 TiO₂ 박막의 결정구조는 질소의 농도에 의존성을 보이지 않는다고 말하고 있다¹⁰⁾.

3.3. 광활성도 평가

Fig. 6은 제조된 박막의 파장에 따른 광흡수율 스펙트럼을 측정된 것이며 광흡수율은 박막의 투과율과 반사율을 모두 고려하여 분석하였다. 측정결과 TiO₂ 박막의 광흡수율이 약 350nm에서 최대 파장

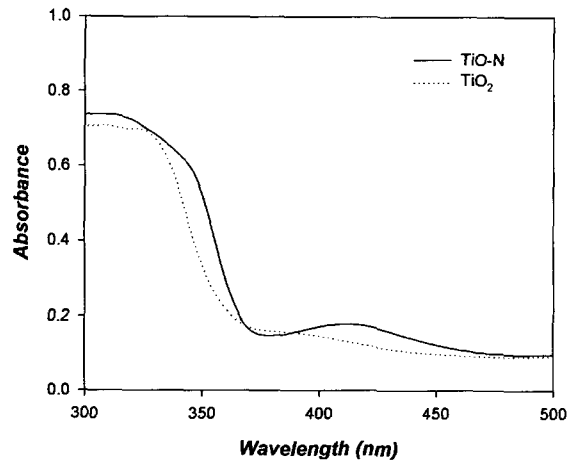


Fig. 6. UV-Vis spectra of TiO₂ and TiO-N thin films.

을 보이는 반면에 TiO-N은 약 370nm정도 까지 이동하였음을 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 제조된 박막의 광활성도를 평가하기 위하여 반응성 염료인 Suncion Yellow를 대상물질로 선정하여 UV-light와 형광등에서 염료의 광분해 효율을 알아보았다.

Suncion Yellow를 초기농도 10ppm으로 조절하고 40W UV와 형광등 2개를 각 1조로 하여 고정시킨

뒤 200ml의 염료 혼합용액을 교반시켜 현탁상태를 유지하면서 실험하였다.

Fig. 7은 UV-light 를 조사한 상태에서 실험한 결과이다. 염료는 반응시간이 진행됨에 따라 분해되는 경향을 보이며 28시간 반응하여 TiO₂박막, TiO-N 박막은 각각 80%, 98%로 분해효율이 아주 우수하게 나타났다. UV-light에서 TiO₂ 박막보다 TiO-N 박막의 분해효율이 더 뛰어남을 확인할 수 있었다.

가시광하에서의 분해효율은 Fig. 8에 나타내었다. TiO-N 박막에 의한 suncion yellow의 분해능이 약 15% 정도로 나타났으며 반면, TiO₂ 박막에 의해서는 분해가 거의 되지 않았음을 실험 결과 확인하였다.

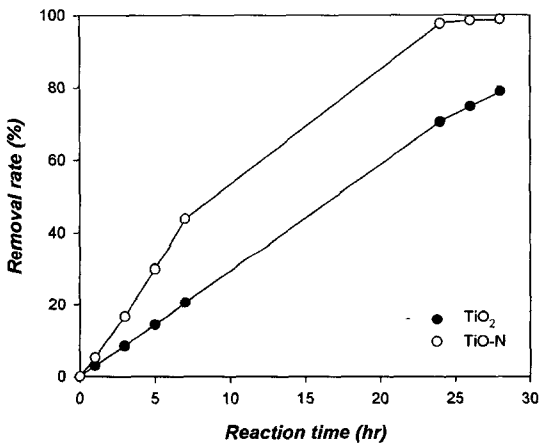


Fig. 7. Comparison of activities of TiO₂ and TiO-N for the photo-degradation of suncion yellow in ultraviolet light source.

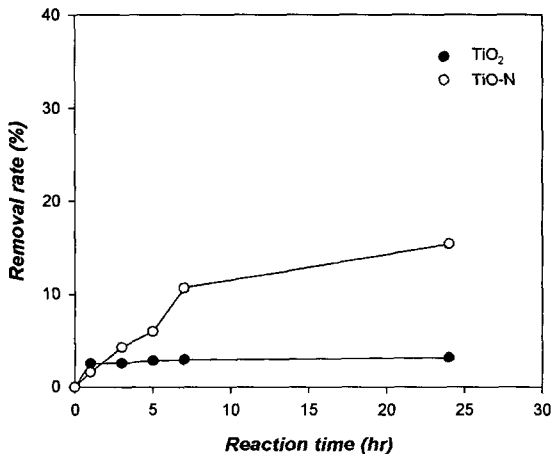


Fig. 8. Comparison of activities of TiO₂ and TiO-N for the photo-degradation of suncion yellow in visible light source.

다. 이는 TiO-N 박막이 결정구조적으로 Ti-O 결합 사이에 N이 끼어들어 치환됨으로써 일부 밴드갭 에너지 (Eg)의 감소효과가 일어나 광흡수파장이 가시광영역으로 이동되었기 때문으로 사료된다. Fig. 6에서의 결과와 Fig. 8의 결과가 어느정도 일치함을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 TiO₂박막과 TiO-N박막을 제조하였다. 기존의 TiO₂-UV 시스템의 문제점을 해결하기 위하여 가시광 영역에서도 활성을 띠는 TiO-N 박막을 제조하여 형광등하에서 광분해효율을 평가하여 가시광하에서의 가능성을 알아보았다.

1) TiO₂ 박막의 방전전압의 히스테리시스 특성은 타겟에 인가전력이 높을수록 높아지며 TiO-N 박막의 방전전압의 히스테리시스는 5.8kw 전력에서 나타내어 TiO-N 박막 제조공정의 방전전압 특성이 안정적으로 나타났다.

2) TiO₂와 TiO-N 박막의 표면과 단면을 FE-SEM 으로 관찰하여 비교하였다. TiO₂ 박막의 경우와 같이 TiO-N 박막도 균일한 주상구조를 보여주고 있으며, TiO-N박막의 경우 불균일한 크기의 입자가 관찰되는데 이는 TiO₂ 박막의 Ti-O 결합 사이에 N이 치환됨으로 인해서 입자 크기의 변화를 줌으로써 기인한 것으로 사료된다.

3) TiO₂, TiO-N 박막의 XRD분석 결과 모두 나타나지 결정피크를 보였으며 광흡수 스펙트럼 분석 결과 TiO-N 박막의 광흡수 파장이 가시광영역 쪽으로 shift되어 실생활인 태양광이나 형광등 하에서도 광반응을 일으킬 수 있는 가능성을 보였다.

4) 제조된 TiO-N 박막의 suncion yellow 분해효율은 UV에서 TiO₂ 보다 우수함은 물론 장파장인 가시광하에서도 광활성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) Chun H. D., 1994, Advanced oxidation process with TiO₂ photocatalyst, J. Kor. Soc. of Environ. Eng., 16(7), 809-818.
- 2) Roe B. A., Lemley A. T., 1997, Treatment of two insecticides in an electrochemical fenton system, J. Environ. Sci. Health. B, 32, 261-281.
- 3) 조영현, 1997, Removal of metal-EDTA complexes in waste water by photocatalytic decomposition, 박사학위논문, 한국과학기술원, 대전.
- 4) Okimura K., Maeda N., Shibata A., 1996, Char-

- acteristics of rutile TiO_2 films prepared by r.f. magnetron sputtering at a low temperature, *Thin Solid Films* 281-282, 427-430.
- 5) Hadjiivanov K. I., Klissurski D. G., 1996, Surface chemistry of titania(anatase) and titania-supported catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 25(1), 61-69.
 - 6) Ihara T., Miyoshi M., Iriyama Y., Matsumoto O., Sugihara S., 2003, Visible-light- active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *Appl, Catal. B*, 42, 403-409.
 - 7) Centeno M. A., Carrizosa I., Odrizola J. A., 2003, Deposition-precipitation method to obtain supported gold catalysts: dependence of the acid-base properties of the support exemplified in the system TiO_2 - TiOxNy - TiN , *Appl. Catal. A*, 246, 365-372.
 - 8) Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoke K., Taga Y., 2001, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293, 269 - 271.
 - 9) Mohan Rao G., Krupanidhi S. B., 1994, Study of electrical properties of pulsed excimer laser deposited strontium titanate films, *J. Appl. Phy.*, 75(5), 2604-2611.
 - 10) Suda Y., Kawasaki H., Ueda T., Ohshima T., 2004, Preparation of high quality nitrogen doped TiO_2 thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method, *Thin Solid Films*, 453-454, 162-166.