

질소 상압플라즈마를 이용한 TiO₂ 박막의 표면개질 및 광활성 평가

임경택* · 김경환** · 박 준** · 김경석** · 박유정** · 송선정** · 김종호*** · 조동련***,†

*전남대학교 촉매연구소, 전남대학교 광소재부품연구센터, **전남대학교 신화학소재공학과, BK21 기능성 나노 신화학소재 사업단
(2009년 4월 1일 접수, 2009년 5월 4일 채택)

Surface Modification of TiO₂ Thin Films by N₂ Atmospheric Plasma and Evaluation of Photocatalytic Activity

Gyeong-Taek Lim*, Kyung Hwan Kim**, Jun Park**, Kyoung Seok Kim**, Yu Jeoung Park**, Sun-Jung Song**, Jong-Ho Kim***, and Dong Lyun Cho***,†

*Research Institute for Catalysis and Center for Photonic Materials and Devices, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

**Department of Advanced Chemicals and Center for Functional Nano Fine Chemicals, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received April 1, 2009; accepted May 4, 2009)

상압플라즈마 공정을 이용하여 TiO₂ 박막의 표면을 개질하고 광촉매 활성을 평가하였다. TiO₂ 박막은 TiO₂ 졸-겔 용액에서 유리판에 dip-coating 방법으로 코팅한 후 소성 온도와 소성 시간을 변화시켜 가면서 제조하였다. 표면 개질에 사용된 플라즈마는 질소 플라즈마였으며, 방전전력, 처리시간 등의 공정변수를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 광촉매 활성은 UV-A와 형광등 하에서의 메틸렌 블루 분해효율을 바탕으로 평가하였다. XPS 분석 결과, 박막의 표면에 소량의 질소가 도핑되었음을 알 수 있었으며, 광촉매 효율은 UV-A와 형광등 하에서 모두 증가하였고, 특히 형광등 하에서 좀 더 증가하였다.

TiO₂ thin films were surface-modified with atmospheric plasma and their photocatalytic activities were evaluated. The films were deposited on glass plates by dip-coating in a TiO₂ sol-gel solution and sintered at various temperatures for various times. Nitrogen plasma was used for the modification and the experiments were carried out varying operational parameters such as discharge power and treatment time. Photocatalytic activity was evaluated based on the degradation efficiency of methylene blue (MB) under irradiation of UV-A and fluorescent light. According to XPS analysis, a little amount of nitrogen was found to be doped in the film surface after the modification. As a result, photocatalytic activity increased under irradiation of UV-A and fluorescent light, especially fluorescent light.

Keywords: atmospheric plasma, surface modification, nitrogen doping, TiO₂ film, photocatalytic activity

1. 서 론

웰빙 시대에 사는 현대인들은 어느 곳에서나 건강을 위해 많은 관심을 가지고 있다. 그러나 산업이 발달할수록 생활 속에서 직·간접적으로 다양한 종류의 유해가스 및 화학 물질 등에 노출되어 생활하고 있다. 뿐만 아니라 가장 많이 생활하고 있는 건물 내·외부에는 우리가 모르는 많은 세균들이나 각종 유기물이 도사리고 있다. 이러한 유해물질 틈에서 생활한다는 것은 건강을 해치는 가장 큰 원인이 된다. 이러한 증상은 심각한 공해현상이며 나아가 지구환경을 오염시키고 있다. 이러한 문제점을 해결하고 오염된 환경을 복원하는데 있어서 대두되고 있는 것이 친환경 기술이며 광촉매 산업은 친환경 기

술의 선두주자라 할 수 있다.

이산화티탄(TiO₂) 등의 특정한 산화물계 반도체는 빛에 의해 화학물 표면이 활성화되어 자신은 변하지 않고 표면에 접촉되는 오염물질의 반응을 촉발시키거나 반응속도를 변화시켜 분해하는 힘을 갖고 있다. 이러한 작용을 하는 물질을 광촉매라 하고 광촉매 반응은 반응물이 빛에너지를 흡수하지 않고 광촉매가 빛에너지를 흡수하여 이 에너지를 이용하여 반응을 일으킨다. 광촉매는 통상의 생활 조건하에서 빛이 존재하는 것만으로도 촉매작용을 일으켜 일상 생활용도로 응용되고 있다. 따라서 광촉매 물질을 사용하고자 하는 연구들이 활발하게 이루어지고 있다. 대표적인 물질들로는 TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂, ZnS 등이 있다[1]. 각 광촉매마다의 오염 유기물질의 분해 능력에는 큰 차이가 없으나, TiO₂를 제외한 다른 촉매들은 촉매 자신이 빛에 의해 분해되어 유해한 이온을 발생시키며, 특정 물질에 대해서만 효율

† 교신저자(e-mail: dlcho@chonnam.ac.kr)

이 우수하기 때문에 사용영역이 매우 제한적이다[2]. 또한, 광촉매로 널리 쓰이는 산화물계 반도체는 밴드 갭 에너지가 크기 때문에 태양광을 효율적으로 흡수 할 수 없다. 가장 널리 쓰이는 광촉매인 아나타제(anatase) TiO₂는 밴드 갭 에너지가 3.2 eV, 루타일(rutile) TiO₂는 3.0 eV로써 광촉매 반응이 나타나려면 아나타제는 380 nm 이하, 루타일에서는 413 nm 이하의 짧은 자외선이 필요하다. 그러나 태양광에는 이 범위의 자외선이 3~4% 정도이고 대부분을 차지하는 빛 에너지는 가시광선이다[3]. 따라서 낮은 에너지를 가진 이 가시광선을 흡수하여 광활성을 지니도록 하는 촉매를 제조하는 것이 중요하다. 최근 TiO₂의 밴드 갭 에너지를 낮춰 가시광선 영역에서도 높은 광촉매 활성을 나타내게 하는 연구가 활발히 진행되어오고 있다. 또한 TiO₂ 박막에 질소나 탄소를 도핑함으로써 가시광선을 흡수하여 광촉매 효율을 높이는 연구결과들이 발표되고 있다[4,5].

일반적으로 저온 플라즈마는 반도체 제조, 금속 및 세라믹 박막제조, 물질합성, 표면개질 등 다양한 활용성을 가지고 있는데, 그 중 상압플라즈마는 대기압에서 저온의 플라즈마를 얻음으로써 디스플레이 기술, 물질의 표면 개질 및 코팅 그리고 나노분말 생성, 유해가스 제거 및 산화성 기체의 생성 등 여러 분야에 응용할 수 있다. 상압플라즈마의 표면 개질 및 코팅기술로는 반도체 후공정을 위한 표면 개질 기술과 표면 친수성 개선 기술이 널리 사용되고 있다. 상압플라즈마의 장점으로는 화학적 라디칼 생성에서 다른 종류의 플라즈마 발생 방식보다 월등히 높은 효율을 나타내기 때문에 최근에는 진공장치가 필요 없는 상압플라즈마에 대한 관심이 높아지고 있다[6].

본 실험에서는 상압플라즈마 공정을 이용하여 TiO₂ 박막의 표면을 개질하고 광촉매 활성에 대해 알아보았다. 실험에 사용한 가스는 질소이며 실험상의 변수는 방전전력, 처리시간 등의 공정변수를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 각각의 조건에 따른 광촉매 활성의 변화에 대해 살펴보고 물리화학적 구조변화를 살펴보았다.

2. 실험

표면을 개질하기 위한 광촉매는 졸-겔 법으로 금속 알콕사이드를 만든 후, 유리판 위에 dip-coating법으로 코팅하였다. 코팅 된 시편을 전기로를 사용하여 2 °C/min 속도로 온도를 상승시켜 소성 온도를 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C 및 소성 시간을 2, 3, 4, 5, 6 h으로 변화시켜 가면서 TiO₂ 박막을 제조하였다. 개질 실험에 사용된 플라즈마 가스는 질소를 사용하였다. 본 실험에 사용된 상압플라즈마 장치를 Figure 1에 나타내었다. 시편과 방전극 사이의 거리는 3 mm로 유지하였다. 플라즈마 처리시간은 20 s, 30 s, 40 s, 50 s, 60 s, 3 min, 5 min, 10 min으로 변화를 주었고, 플라즈마 방전전력(discharge power)은 50, 75, 100, 150, 200 W로 변화를 주면서 TiO₂ 박막의 표면을 개질하였다. 개질 전후의 TiO₂ 박막의 두께와 표면은 SEM (Scanning Electron Microscope; S-4700, Hitachi)을 사용하여 관찰하였고, 박막의 결정성을 확인하기 위하여 XRD (X-ray Diffraction; D/MAX Ultima III, Rigaku)를 사용하였으며, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; MultiLab 2000, VG)를 사용하여 표면 성분과 원소 상태(atomic chemical state)를 분석하였다. 또한, 개질 전후의 TiO₂ 박막의 광활성을 평가하기 위해 methylene blue (MB, Daejung, 97%) 용액을 사용하였다. 5 ppm의 MB 용액을 만들어 페트리디쉬에 각각 50 mL를 넣고 증발을 막기 위하여 석영 유리판으로 덮은 다음 실험실에서 자체 제작한 광촉매 반응기 내에서 광촉매에 의해 분해되는 MB 용액을 60 min 간격으로 UV-VIS spectrophotometer (UV-2450, Shimadzu)를 사

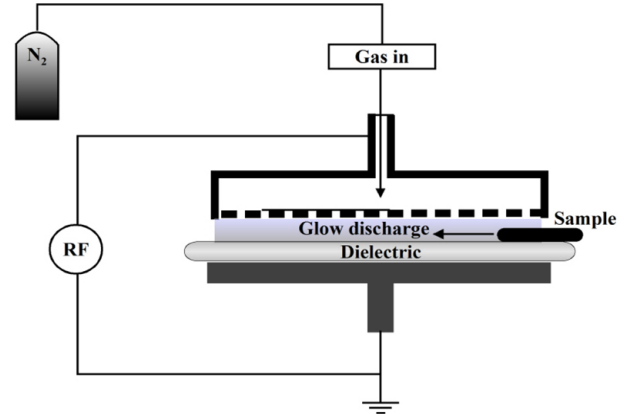


Figure 1. Schematic diagram of an atmospheric plasma reactor.

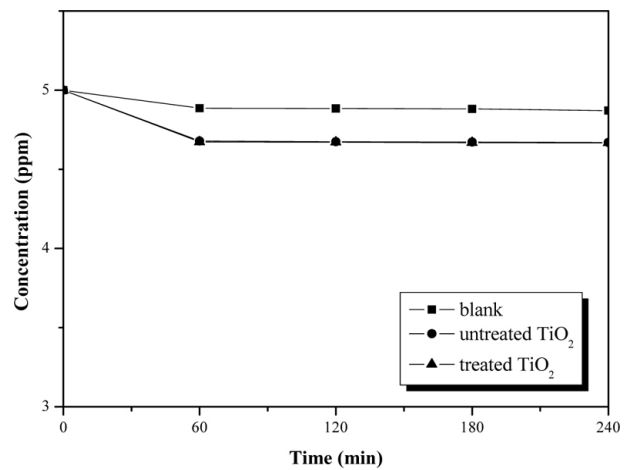


Figure 2. Concentration of methylene blue as a function of time at dark condition.

용하여 UV-A 및 가시광선 영역에서 분해된 용액의 농도를 분석하였다. 이때 광촉매 시편 표면에 MB가 흡착되어 초기 농도가 감소하기 때문에 빛이 없는 dark 상태에서 MB 용액에 시편을 담가 완전히 흡착이 끝날 때까지 농도의 변화를 측정하여 Figure 2와 같은 결과를 얻었다. 따라서 광촉매 활성 평가는 흡착이 끝나는 60 min 동안 dark 상태를 유지한 다음에 모든 실험을 실시하였다. 또한, 광량 측정기를 사용하여 상자 안에 형광등 빛과 UV의 빛의 세기를 측정하여 최대한 동일한 양의 빛을 받을 수 있는 조건을 유지하였다. 이때 사용한 UV 램프 반응기는 가로 50.5 cm, 세로 27.5 cm, 높이 22.5 cm로써 빛이 전혀 흡수되지 않도록 설계하였다. 실험에 사용한 광원은 UV-A (352 nm, F15T8BLB, Sankyo Denki, 8 W/m²) 램프와 형광등(FL15D, General, 180 × 10⁻³ W/m² in UV-A detector, 15 W)을 각각 2개씩 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3에 질소 플라즈마로 표면 처리하기 전 후의 TiO₂ 박막의 SEM 사진을 나타내었다. TiO₂ 박막의 두께는 180~200 nm이고 입도 분포가 균일한 메조포러스한 구조를 보여주었다. 표면개질 하기 전의 박막의 입자 size는 대략 20~50 nm 정도인데 개질 후의 TiO₂ 박막의 입자 size는 대략 40~60 nm로 크기가 조금 증가 하는 것을 확인할

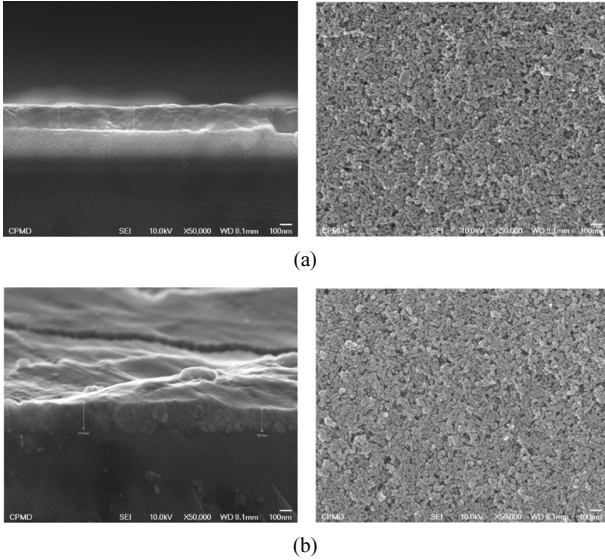


Figure 3. SEM images of cross-section and surface of (a) untreated and (b) N₂ plasma treated (100 W, 20 s) TiO₂ films.

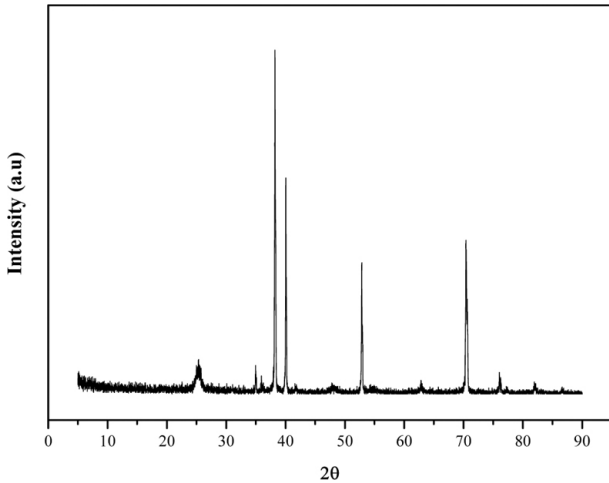


Figure 4. XRD pattern of an N₂ plasma treated TiO₂ film (100 W, 20 s).

수 있었다. Figure 4는 400 °C에서 4 h 동안 소성시킨 후 질소 플라즈마로 표면 처리한 TiO₂ 박막의 XRD pattern을 나타낸 것이다. TiO₂는 무정형의 브루카이트(brookite)와 결정상인 아나타제(anatase), 루타일(rutile)의 세 가지 구조를 가지며, 이러한 형상은 출발물질과 용매, 촉매, 코팅방법, 소성온도 등에 의해 결정된다[7]. 일반적으로 TiO₂ 박막은 300 °C의 온도에서 소성한 경우에 아나타제 결정구조를 보이며, 800 °C 이상의 온도에서 완전한 루타일 결정구조로 상전이가 나타나는 것으로 보고되어 있다[8]. Figure 4의 XRD pattern에서 알 수 있듯이 25.4°(101), 38.0°(004), 48.0°(200), 54.7°(211) 등에서 아나타제 결정 peak를 확인할 수 있었다. 따라서 상압플라즈마를 이용하여 TiO₂ 박막의 표면을 개질한 후에도 결정구조는 영향을 받지 않고, 아나타제를 유지하고 있음을 알 수 있었다. TiO₂ 박막의 원자가 상태를 분석하여 질소의 도핑 여부를 조사하기 위해 XPS를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 먼저 Ti2p 3/2의 458 eV Ti2p 1/2의 468 eV에서 TiO₂의 주 피크를 발견할 수 있다. O1s의 피크는 530 eV에서 TiO₂로부터 나타나는 피크를 보여준다[9-13]. 또한 N1s의 피크는 미세하나마 405 eV에서 나타나있다. 따라서 질소가 TiO₂ 박막에

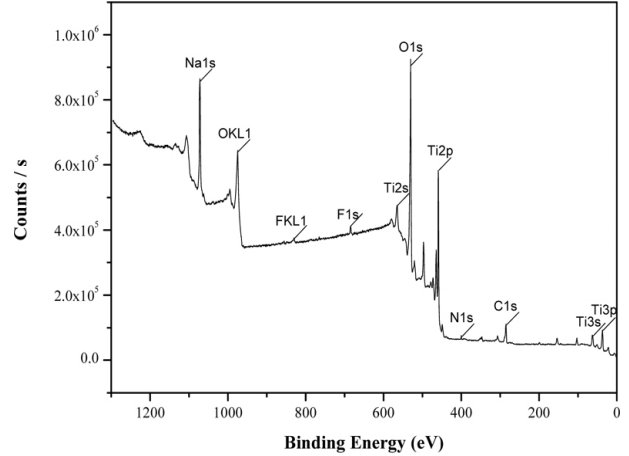


Figure 5. XPS wide scan spectrum of an N₂ plasma treated (100 W, 20 s) TiO₂ film.

Table 1. Atomic Percentages (%) of Elements on N₂ Plasma Treated (100 W, 20 s) TiO₂ Film Surface by XPS Analysis

Atoms	C	N	O	Ti	etc.
Samples					
Untreated	12.29	0.00	69.74	17.97	0.00
Treated N ₂ Plasma	28.90	1.55	55.78	13.77	0.00

도핑되어 있음을 알 수 있었다. 각 성분의 atomic percentage를 Table 1에 정리하였다.

개질된 TiO₂ 박막의 광촉매 효율을 알아보기 위하여 자체 제작한 광촉매 반응기 내에 장착한 다음 UV-A 및 형광등 영역에서 분해되는 MB 용액의 농도를 분석하였다. Figure 6은 코팅된 시편을 200~600 °C까지 변화를 주어가면서 소성한 후, 상압플라즈마에서 방전전력 100 W의 질소 플라즈마로 20 s 동안 처리하여 개질한 TiO₂ 박막의 형광등 하에서의 광분해 특성 변화를 나타낸 것이다. 결과에서 보듯이 400 °C에서 소성하고 질소 플라즈마로 표면을 개질한 박막의 경우가 처음 60 min 동안 MB의 광분해가 급격하게 일어났으며 전체적인 광촉매 효율이 가장 우수하였다. 이산화티탄의 광활성은 일반적으로 아나타제형 결정이 높다. 왜냐하면 Ti-O-Ti 결합각도차로부터 아나타제형 결정이 정공 표면의 도달이 빨라진다고 하는 점이나, 환원 전위가 아나타제형이 조금 높다는 것, 또한 밴드 갭이 아나타제형이 크기 때문에 재결합을 일으키기 어려운 것을 이유로 들 수 있다[14,15]. 소성 온도가 올라갈수록 결정형은 아나타제에서 루타일로 변하게 된다. 실험 결과에서 볼 수 있듯이 소성 온도가 400 °C를 전후로 활성이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 소성 온도가 증가할수록 초기에는 아나타제의 결정이 형성되어 400 °C에서 가장 뛰어난 활성을 나타내지만, 이후 점점 고온으로 갈수록 루타일 결정의 비율이 증가하여 광촉매의 활성이 감소하는 것으로 생각할 수 있다[16].

방전전력에 따른 TiO₂ 박막의 활성도를 평가 하였다. 400 °C에서 4 h 동안 소성시킨 TiO₂ 박막을 상압플라즈마를 이용하여 방전전력을 50~200 W 까지 변화해 가면서 질소 플라즈마로 20 s 동안 처리하였다. Figure 7에 그 결과를 나타내었다. 결과에서 나타난 바와 같이 가장 좋은 광활성을 나타내는 구간은 75~100 W일 때 가장 좋았다. 100 W가 넘어가게 되면 오히려 활성이 떨어지는 것을 확인할 수 있는데 이것은 방전전력이 낮을 경우에는 질소 전자가 산소와 티타늄의 결합

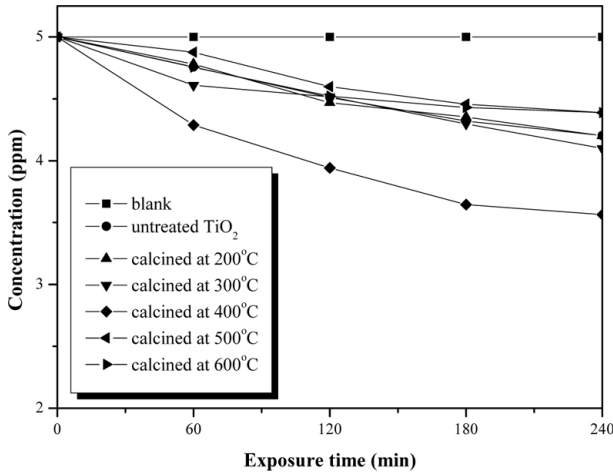


Figure 6. Concentration of methylene blue degraded by N₂ plasma treated (100 W, 20 s) TiO₂ film under irradiation of fluorescent light as a function of time for various calcination temperatures.

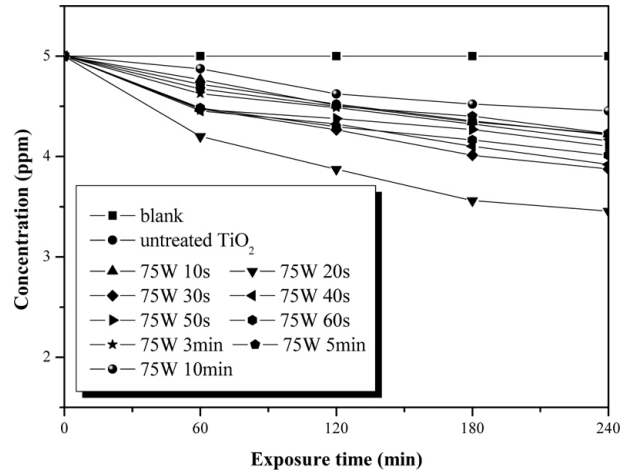


Figure 8. Concentration of methylene blue degraded by N₂ plasma treated TiO₂ film under irradiation of fluorescent light as a function of time for treatment times.

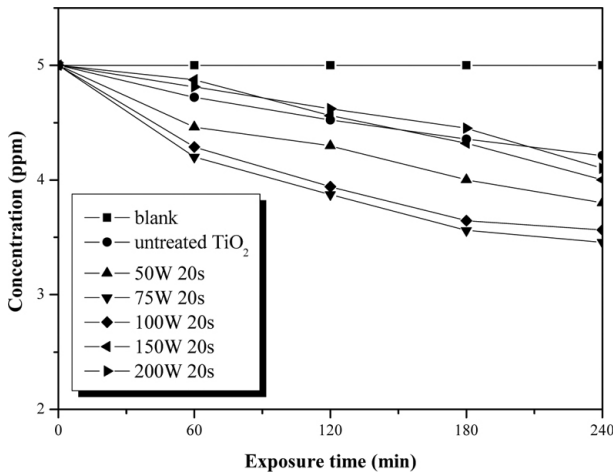


Figure 7. Concentration of methylene blue degraded by N₂ plasma treated TiO₂ film under irradiation of fluorescent light as a function of time for discharge powers.

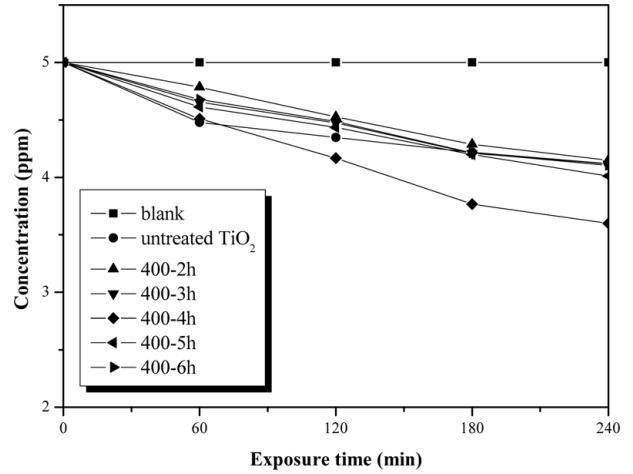


Figure 9. Concentration of methylene blue degraded by N₂ plasma treated (75 W, 20 s) TiO₂ film under irradiation of fluorescent light as a function of time for various calcination times.

을 끊고 들어가기에 충분한 에너지를 가지고 있지 않다가 방전전력이 점점 커질수록 더 큰 에너지를 가진 질소 전자가 산소와 티타늄의 결합을 끊고 그 사이에 삽입되어진다. 하지만 방전전력이 너무 높을 경우에는 질소가 TiO₂ 박막 내로 충분히 삽입 되는 힘은 가지고 있지만 높은 플라즈마 에너지로 인한 박막 표면에 손상을 주어 활성이 떨어지는 것으로 생각할 수 있다[17]. 결과에서 보듯 공정 변수로서 소성 온도와 방전전력을 고려해 봤을 때 최적 조건은 400 °C에서 4 h 동안 소성한 후에 질소 플라즈마 75 W로 표면 처리한 TiO₂의 박막이 가장 좋은 활성을 나타내었다. 따라서 같은 조건으로 소성한 TiO₂의 박막에 방전전력을 75 W로 고정하고 질소 플라즈마의 처리 시간을 달리하여 그에 따른 활성도를 알아보았다. Figure 8의 결과에서 보면 알 수 있듯이 플라즈마 처리시간을 길게 하는 것보다는 짧을수록 가시광선 영역에서의 활성도가 높게 나타났다. 처리시간이 1 min 이상이 넘어갈수록 가시광선 영역에서의 활성은 현저한 차이를 나타내고 있다. 처리 시간이 길 경우 너무 많은 질소가 삽입이 되면 작은 에너지를 갖는 전자가 발생되고 이 전자는 분해 반응에 참여하더라도 물질을 분해시킬 만큼 충분한 에너지를 갖지 못하기 때문에 활성이 저

하되는 결과를 초래하게 된다[17]. 가장 최적 처리시간은 약 20 s인 것으로 나타났다. 또한, Figure 9는 소성온도를 400 °C로 고정하고 시간을 달리하여 소성시킨 후 질소 플라즈마 75 W로 20 s 동안 표면 처리한 TiO₂ 박막의 가시광선 하에서의 활성도를 나타낸 것이다. 결과에서 보듯이 4 h 동안 소성시킨 후 플라즈마로 표면을 개질한 박막이 가장 광촉매 효율이 좋았다. 이번에는 이렇게 개질한 TiO₂ 박막이 UV-A영역에서도 광활성을 나타내는데 대해 알아보고 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 동일한 조건으로 플라즈마 처리를 하였을 경우 모두 UV-A영역에서 향상된 활성을 나타내고 있다. 질소가 도핑되면 밴드 갭 에너지가 줄어들게 되고 가시광선 영역 같은 장파장의 빛도 흡수할 수 있게 되어 가시광선 영역의 활성은 증가하고 그로인한 UV 영역에서는 활성이 감소 할 것이라고 예상하였으나[15] 가시광선과 UV 두 영역에서 활성이 모두 증가 하였다.

4. 결 론

상압플라즈마 공정을 이용하여 TiO₂ 박막의 표면을 개질하고 광촉

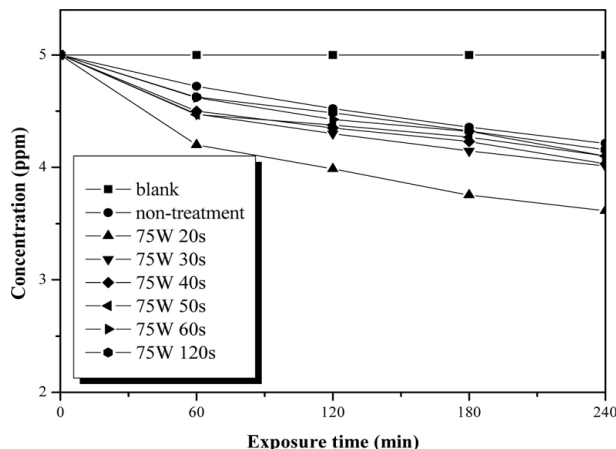


Figure 10. Concentration of methylene blue degraded by N_2 plasma treated TiO_2 film under irradiation of UV-A light as a function of time for various treatment times.

매 활성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 상압플라즈마는 TiO_2 박막의 전체적인 결정구조에 영향을 미치지 않으면서 표면을 개질할 수 있는 뛰어난 공정이다. XRD의 분석 결과 소성온도 400 °C에서 아나타제의 결정을 확인할 수 있었으며 특히 4 h 동안 소성시켰을 때 가장 좋은 광활성을 나타내었다. 질소 플라즈마로 TiO_2 박막 표면에 질소를 도핑하여 개질하였고, 이를 XPS를 이용하여 소량의 질소가 도핑되었음을 확인하였다. 이와 같이 질소가 도핑된 TiO_2 박막은 삽입된 질소로 인해 밴드 갭 에너지가 낮아지고 UV-A 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 광촉매 활성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 상압플라즈마의 방전전력, 플라즈마 처리시간, 소성시간, 소성온도 등의 공정 변수에 따라 광촉매 효율도 달라졌으며 우수한 광촉매 효과를 얻기 위한 최적의 공정 조건은 400 °C, 4 h 동안 소성시킨 TiO_2 박막을 방전전력 75 W로 20 s 동안 처리하였을 때 가장 우수하였다.

감 사

이 연구는 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥

재단의 지원(KRF-2007-412-J02002)과 전남대학교 광소재부품연구센터의 지원을 받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

1. H. S. Lee, K. H. Kim, S. K. Kang, and W. M. Lee, *Prospectives of industrial Chemistry*, **7**, 27 (2004).
2. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis : Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo (1999).
3. H. Taoda, 알기쉬운 광촉매 이야기, 김종호 외 7인 공역, 20, 전남대학교 출판부, 광주, (2004).
4. J. Yang, H. Bai, X. Tan, and J. Lian, *Applied Surface Science*, **253**, 1988 (2006).
5. S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, and W. B. Ingler Jr., *Science*, **297**, 2243 (2002).
6. C. Tendero, C. Tixier, P. Tristan, J. Desmaison, and P. Leprince, ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA: A REVIEW, *Spectrochimica Acta Part B*, **61** (2006).
7. L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, and S. Sakka, *Thin Solid Films*, **219**, 18 (1992).
8. M. Keshmiri, M. Mohseni, and T. Troczynski, *Appl. Catal. B: Environ.*, **53**, 209 (2004).
9. A. Vesel, M. Mozetic, J. Kovac, and A. Zalar, *Applied Surface Science*, **253**, 2941 (2006).
10. F.-H. Lu and H.-Y. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, **130**, 290 (2000).
11. J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey, and E. Garfunkel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **73**, 1 (1995).
12. N. C. Saha and H. G. Tompkins, *J. Appl. Phys.*, **72**, 3072 (1992).
13. P. Prieto and R. E. Kirby, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 2819 (1995).
14. 다게우찌 고우지, 무라사와 사다오, 이부스키 다카시, (광촉매의 세계) 대영사 (2000).
15. 고병열, 김기일, 박창걸, 박영서, 강현무, 광촉매, 한국과학기술정보연구원 (2002).
16. G. T. Lim and D.-H. Kim, *Thin Solid Films*, **498**, 254 (2006).
17. J. H. Lee, Effect of surface Modification on the TiO_2 Photocatalytic Activity. CNU Press, Gwang-ju (2005).