

R.F 마그네트론 스퍼트링으로 작성된 TiO₂ 박막의 NO_x 감지 특성

論 文
51C-12-1

NO_x Sensing Characteristic of TiO₂ Thin Film Deposited by R.F Magnetron Sputtering

高 義 石* · 朴 在 潤** · 朴 相 鉉***
(Hee-Seog Koh · Jae-Yoon Park · Sang-Hyun Park)

Abstract In these days, diesel vehicle or power plant emits NO_x and SO₂ which cause air pollution like acid-rain, ozone layer destroy and optical smoke, therefore there are many kinds of methods considered for removing them such as SCR, catalyst, plasma process, and plasma-catalyst hybrid process. TiO₂ is commonly used as catalyst to remove NO_x gas because it have very excellent chemical characteristic as photo catalyst.

In this paper, NO_x sensing characteristic of TiO₂ thin film deposited by R.F Magnetron sputtering is investigated. A finger shaped electrode on Al₂O₃ substrate is designed and TiO₂ is deposited on the electrode by the magnetron sputtering deposition system. Chemical composition of the deposited TiO₂ thin film is TiO_{1.9} by RBS analysis. When the UV is irradiated on it with flowing air, capacitance of TiO₂ thin film increases, however, when NO gas is put into the system with air, it immediately decreases because of photo chemical reaction. and it monotonously decreases with increasing NO concentration.

Key Words : TiO₂, NO_x, Plasma-catalyst, UV(ultraviolet)

1. 서 론

산업의 발달과 더불어 많은 유해 화학물질과 유기물질들이 배출되고 있으며, 이로 인한 환경 오염문제가 세계적인 문제로 부각되고 있고 그 해결방안에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 가스상태인 유해한 물질을 제거하기 위한 방법으로 산화법(AOP: Advanced Oxidation Process)이 활발히 연구되어 왔다. 이는 자외선과 광촉매 및 산화제를 이용하여 유해한 부산물이 발생되지 않도록 오염물질을 제거하는 첨단방법이다. 광촉매로 이용되는 것은 TiO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ 등이 있으며 이들은 대개 n형 반도체적 특성을 가지고 있다. 특히, 경제적이고 환경 친화적인 광촉매로 TiO₂가 많이 사용되고 있다. TiO₂는 자외선 조사에 의한 표면 광화학 반응 특성이 우수하여 난분해성 유해물질의 분해와 물 분해에 의한 수소발생에 많이 이용되는 광촉매이다. 표면에 여기에너지 이상의 UV를 조사하면 가전자대(valance band)로부터 전자가 여기 되어 전도대(conduction band)로 전이되고 가전자대에는 정공(h⁺)이 생성되어 TiO₂ 입자의 표면으로 이동하게 된다. 이렇게 형성된 전자와 정공은 반도체 표면에서 흡착된 물질과 반응을 일으켜 강한

산화력을 가진 OH 라디칼, superoxide radical(O₂⁻) 등을 생성시켜 오염물질을 분해시키게 된다.^{[1]~[3]}

TiO₂의 밴드갭 에너지(band-gap energy)는 약 3.2 ~ 3.5[eV]이므로 전자를 여기 시키기 위해 350 ~ 380[nm] 파장의 광 에너지가 요구되며 주로 BL(Black-Light)광을 이용하고 있다. 따라서 TiO₂를 사용하면 태양으로부터 지표면에 도달하는 5[%]내외의 자외선으로 유해물질을 분해거나 산화시킬 수 있고, 경제성이 높을 뿐만 아니라 처리공정도 매우 간단하다. 현재까지 발표된 연구 결과에 의하면, TiO₂의 결정구조 및 pH에 따른 유기물 제거 효율, 전자-정공쌍의 전자를 트랩하기 위해 scavenger로서 산화제인 O₂ 또는 H₂O₂를 공급함에 따른 유기물 분해 특성, 자외선 조사에 따른 니트로페놀의 광분해 반응, TiO₂ 박막과 음이온(금속이온)과의 광화학 반응에 관한 연구 등이 발표되고 있다. 또한 세균이나 바이러스 등의 미생물 분해, 암세포의 제거 및 활동억제, 악취제거 그리고 각종 반도체 화학센서 등에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.^{[4]~[10]}

본 연구에서는 산성비, 오존층 파괴 등과 같은 대기 오염을 유발하는 NO가스를 제거하는 광촉매로 많이 사용되는 TiO₂를 NO가스 감지용 센서로 활용하기 위하여 TiO₂가 NO가스와 광화학 반응시 발생하는 유전특성의 변화를 조사한다.^[11] 알루미늄재질의 미세 패턴 전극위에 마그네트론 스퍼트링(Magnetron sputtering)증착방법을 사용하여 TiO₂ 박막을 증착하고 UV 조사시 NO 가스의 유·무에 따른 TiO₂ 박막표면에서의 광화학 변화에 의한 정전용량 및 임피던스의 변화를 측정하고 분석하였다.

* 正 會 員 : 慶南大學 電氣工學科 教授 · 工博

** 正 會 員 : 慶南大學 電氣工學科 副教授 · 工博

*** 正 會 員 : 慶南大學 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2002年 5月 8日

最終完了 : 2002年 10月 28日

2. 실험

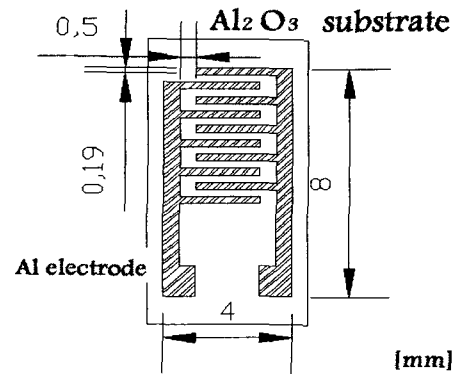
2.1 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험장치 개략도를 그림 1에 나타낸다. 그림에서와 같이 실험장치는 UV 발생기, 측정용 챔버, 유전특성을 측정하기 위한 LCR meter, 가스 유량을 조절하기 위한 MFC(Mass Flow controller), 혼합가스의 성분을 분석하기 위한 조정밀 가스 분석기(Gas Analyzer) 등으로 구성되어 있다.

광촉매 재료로는 TiO_2 를 사용하였고, TiO_2 박막을 제작하기 위하여 rutile형 TiO_2 분말을 사용하여 마그네트론 스퍼트링용 타겟을 자체 제작하였다. TiO_2 박막은 RF 마그네트론 스퍼트링 시스템을 사용하여 챔버내의 압력을 1.0×10^{-3} [torr]까지 배기 시킨 후 아르곤가스를 주입하여 반응기내의 압력을 2.0×10^{-3} [torr]로 일정하게 유지하고 그림 2-(a)에 나타낸 Al_2O_3 전극기판 위에 TiO_2 를 30분, 60분, 120분간 각각 증착 하였다.

측정용 시료는 측정조건을 동일하게 하기 위하여 그림 2-(b)와 같이 여러 가지 시편을 동일 챔버(130×95×60 mm)내에 배치하였으며, UV illuminator(STRALUX, 280[W])를 광촉매 작용을 위한 광원으로 사용하여 각 시료의 유전 특성의 변화를 측정하였다. 공기를 사용하여 초기 농도를 조절한 NO의 혼합가스를 유량이 4[L/min]로 일정하게 흐르도록 하고 UV 조사에 따른 TiO_2 표면에서의 정전용량 및 임피던스의 변화를 LCR meter를 사용하여 측정하였다. 또한, UV 조사에 의해 챔버 내부의 온도가 상승하는 것을 방지하기 위하여 냉각 팬을 이용하여 챔버를 냉각시켰으며, 시편은 UV illuminator로부터 70[mm]의 거리에 배치하였다.

그림 2-(a)는 전극형상을 나타낸 것이다. 표면에서의 광화학 반응에 의한 두 전극사이의 유전율 변화 특성을 측정하기 위해 본 실험에서는 finger형 전극을 사용하였고 전극간 간격은 0.5[mm]이다. 그림 2-(b)는 측정용 챔버내에 시료배치상태를 나타낸 것이며, 여러 가지 시료를 동시에 배치함으로써 같은 조건에서 3개 시료의 결과를 평균하는 방법으로 정전용량 및 임피던스의 변화를 측정하였다.



(a)



(b)

그림 3 전극형상과 시료배치도

Fig. 3 Electrode pattern and sample arrangement

3. 실험결과 및 고찰

3.1 박막의 조성 및 상분석

마그네트론 스퍼트링에 의해 증착된 TiO_2 시료의 조성을 확인하기 위하여 실리콘웨이퍼 위에 120분 동안 증착된 TiO_2 박막의 RBS분석을 하였으며, TiO_2 박막의 조성이 $TiO_{1.9}$ 인 것으로 확인되었다. 그림 3은 증착된 TiO_2 박막의 XRD를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 실리콘 웨이퍼 위에 120분 동안 증착된 TiO_2 박막을 진공 히터에 넣고 온도상승률 5[$^{\circ}C/min$]로 상승시켜 500[$^{\circ}C$]에서 1시간동안 열처리하고 서냉시켜 XRD로 분석하였다.

일반적으로 TiO_2 박막을 X선 회절 분석을 하면 300[$^{\circ}C$]까지는 비정질형태를 보이며, 400[$^{\circ}C$]부터 아나타제(anatase)상이 나타나고 700[$^{\circ}C$]정도에서는 아나타제(anatase)상과 루틸(rutile)상이 공존하다가 700[$^{\circ}C$]부터 모두 루틸(rutile)상으로 상전이 한다고 알려졌다. 그림에서와 같이 본 실험에

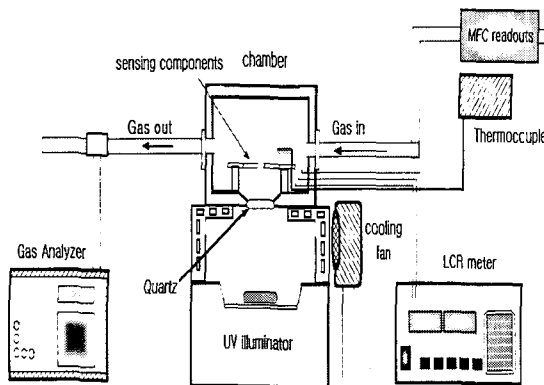


그림 1 실험장치 개략도

Fig. 1 Experiment setup

서 증착된 TiO₂ 박막은 대부분 아나타제(anatase)상이고 루틸(rutile)상도 약간 포함된 것으로 나타났다. 일반적으로 아나타제(anatase)상이 루틸(rutile)상보다 광촉매 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.^[12] 따라서 제작된 TiO₂ 박막은 본 연구에서 시도하고 있는 NO 센서용 재료로 적합한 것으로 확인되었다.

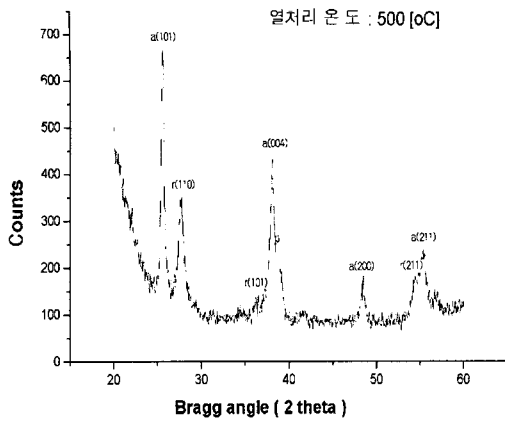


그림 3 TiO₂박막의 XRD스펙트럼(a:anatase, r:rutile)
 Fig. 3 XRD spectra of TiO₂ thin-film (a:anatase, r:rutile)

3.2 공기 중 정전용량 및 임피던스변화

그림 4는 측정용 시료가 있는 챔버에 공기를 흘리며 UV를 조사한 경우 각 시료의 정전용량 및 임피던스의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 TiO₂가 증착 되지 않은 시료는 UV가 조사되어도 특별한 변화가 나타나지 않았지만, 스퍼터링에 의해 TiO₂가 증착된 2개의 시료는 모두 UV를 조사하면 2~3분내 정전용량은 급격히 증가하고, 임피던스는 감소하였으며, 그 이후에는 서서히 감소하여 일정하게 되는 경향을 나타내었다.

이는 UV의 에너지에 의해 TiO₂박막의 가전자대의 전자가 전도대로 여기 되어 전자-정공쌍이 증가함에 따라 정전용량이 증가하며 전류가 흐르기 쉬운 여기상태의 전자가 다량 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 생성된 전자-정공쌍 중 공기 중의 O₂ 와 광화학 반응에 의하여 전자가 산소 분자에 트랩되는 환원율(reduction rate)과 전자-정공쌍의 생성율이 균형을 나타내며, 정전용량의 변화가 일정하게 되는 것으로 사료된다.

또한 120분간 증착한 시료는 동일 조건 하에서 60분간 증착한 시료에 비해 정전용량이 크게 나타났다. 이는 120분간 증착한 시료는 60분간 증착한 시료에 비해 시료의 단위 면적 당 많은 전자-정공쌍이 생성되기 때문인 것으로 사료된다.

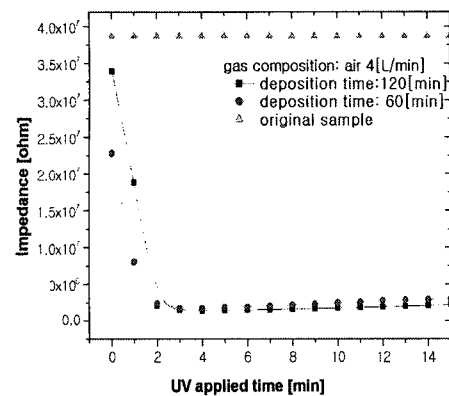
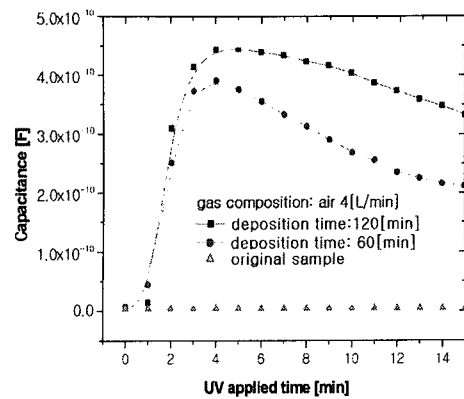


그림 4 공기 중 UV조사에 따른 정전용량 및 임피던스 특성

Fig. 4 Capacitance and impedance as the UV irradiation in the air

그림 5는 본 실험에서 광원으로 이용된 UV 발생기에서 방출되는 광을 분광기로 측정된 것이며, 최대 피크의 파장은 313.4 [nm] 이고 에너지는 $E = 3.955 [eV]$ 이다. TiO₂의 밴드갭 에너지는 약 3.2~3.5[eV](350~380[nm])이다. 따라서 전자-정공쌍을 형성하기 위한 파장은 그림에서 알 수 있는 것처럼 297, 302.5, 313.5, 366.5 [nm] 이고 여기에너지는 3.34 ~ 4.18 [eV] 이므로 TiO₂ 표면에서 전자-정공쌍의 형성이 가능함을 알 수 있다. UV의 조사에 의해 챔버 내의 온도가 상승할 것으로 예상되며, 챔버 내부의 온도변화를 측정된 결과를 그림 6에 나타내었다. 이때의 온도변화율 ($\frac{dT}{dt}$)은 1.125 [°C/min]이다. 그림 4의 UV조사에 의한 정전용량 및 임피던스의 변화와 비교하여 보면 UV를 조사함에 따라 챔버 내부의 온도가 41[°C]까지 증가하는데 약 12분 걸리지만, 시료의 정전용량 및 임피던스는 UV조사 후 2~3분 내에 크게 변화하고 그 후 오히려 감소하거나 일정하게 되므로 온도는 시료의 유전변화 특성에 큰 영향이 없는 것으로 사료된다.

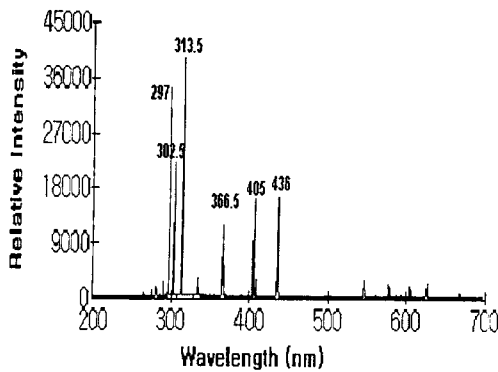


그림 5 UV 발생기에서 방출되는 광의 스펙트라
Fig. 5 Spectra of light from UV illuminator

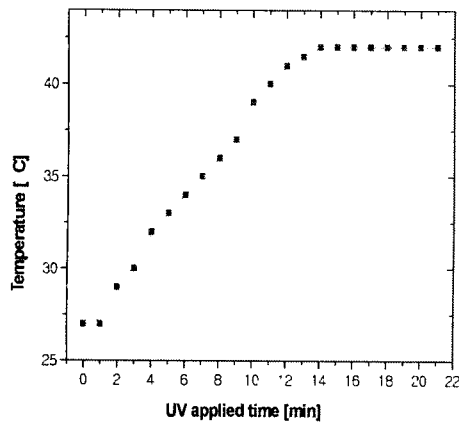
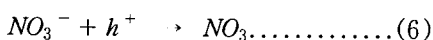
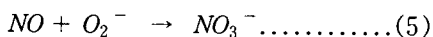
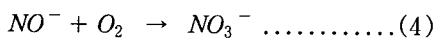
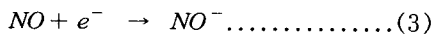
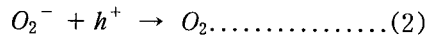


그림 6 UV 조사에 의한 챔버내의 온도
Fig. 6 Chamber temperature as the UV irradiation

3.3 NO 가스에 의한 정전용량 및 임피던스 변화

그림 7은 매개가스가 공기인 경우와 공기에 NO를 첨가하여 NO의 초기농도를 50[ppm]으로 하였을 경우 60분간 증착된 TiO₂박막의 UV 조사에 따른 정전용량 및 임피던스 변화를 나타낸 것이다.



공기만 존재하는 경우 O₂분자에 의해 박막에서의 전자의 트랩에 의해 전자-정공쌍이 감소하지만, NO가스가 첨가된 경우는 NO가스에 의한 전자의 트랩이 증가하여 공기만으로

구성될 때에 비하여 정전용량이 더욱 감소하였고, 시간의 경과에 따라 정전용량 및 임피던스는 일정한 경향을 나타내었다. 이는 NO 가스는 강한 전자 친화적인 특성을 가지므로 전도대의 전자를 더욱 쉽게 트랩하고 안정화하려는 경향이 있기 때문인 것으로 사료되며, 위와 같은 화학반응이 일어날 것으로 사료되고, 반응과정에 의해 박막표면에는 질산 이온 또는 분자들이 형성되는 것으로 사료된다. 또한, UV 조사를 중단하면 각 시료의 증가된 정전용량과 감소된 임피던스가 2~3분 이내에 초기 값으로 복귀됨을 확인 할 수 있었다.

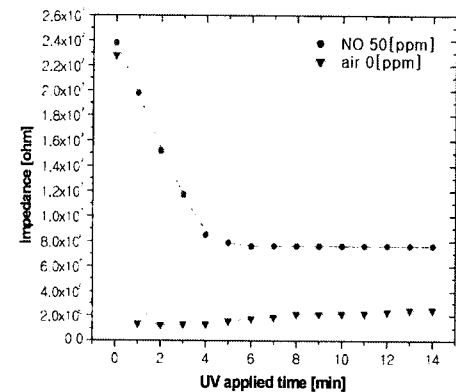
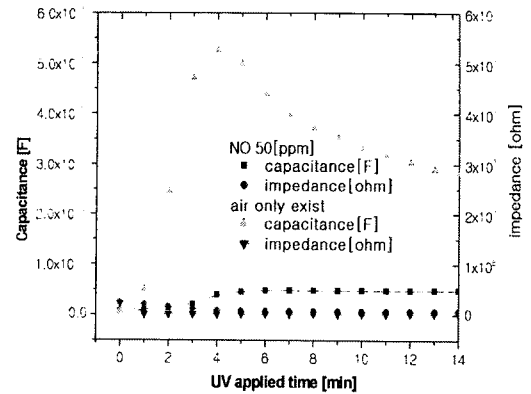


그림 7 NO가스 유·무에 따른 정전용량 및 임피던스

Fig. 7 Capacitance and impedance as UV irradiation with NO

3.4 NO 농도에 따른 정전용량 및 임피던스 변화

30, 60, 120분간 증착된 TiO₂박막에 대해 동일한 실험조건에서 NO 농도의 증가에 따른 정전용량 및 임피던스 변화를 그림 8에 나타내었다. 3개의 시료 모두 전자 친화적인 NO 가스의 농도가 증가함에 따라 광화학 반응에 의해 시료 표면의 전자가 많이 트랩 되어 정전용량이 감소하고 임피던스는 증가하는 경향을 나타냈다. 30분간 증착된 시료인 경우는 단위 면적당 증착율이 낮아 표면에 전자-정공쌍의 증대에 따른 정전용량의 증가율이 다른 시료에 비해 적은 것으로 나타났으나, 120분 증착된 시료인 경우는 60분 증착된

시료에 비하여 단위 면적당 많은 전자-정공쌍이 생성되어 정전용량이 높았으나 NO 가스에 의해 짧은 시간 내에 정전용량이 거의 초기 값으로 복귀하는 특성을 나타내었다. 즉 증착 시간이 증가할수록 NO 가스농도의 증가에 대한 정전용량 감소율이 크게 나타났고, 60분간 증착된 시료가 NO 농도에 따른 정전용량의 변화가 가장 선형적으로 나타났다. NO 농도의 증가에 따라 정전용량이 감소하는 것은 광촉매 표면에서의 전자 생성을 감소 즉, NO₃의 생성율이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

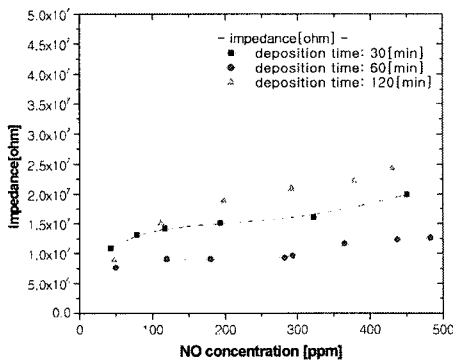
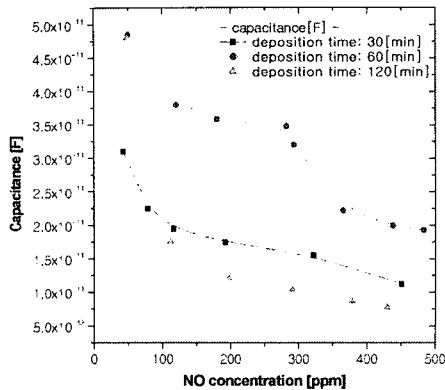


그림 8 NO 농도의 증가에 따른 정전용량 및 임피던스

Fig. 8 Capacitance and impedance as the NO concentration

4. 결론

마그네트론 스퍼터링 증착법으로 증착된 TiO₂ 박막 표면에 UV를 조사하고 NO 가스와 광화학 반응에 따른 정전용량 및 임피던스 변화를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 공기가 주입된 경우, TiO₂ 박막의 정전용량은 UV 조사 초기에는 전자-정공쌍의 증대에 따라 증가하였으나 그 후 전자-정공쌍 중에서 전자가 O₂ 분자에 트랩되는 환원율(reduction rate)과 새로운 전자-정공쌍의 생성율이 동일하게 되어 일정하게 되었다.

(2) NO 가스 주입에 의해 정전용량이 크게 감소하였던 이는 NO 가스의 전자 친화적인 특성에 의해 박막표면의 전

자-정공쌍 중 전자의 트랩이 더욱 증가함에 따른 것으로 사료된다.

(3) NO 가스의 농도가 증가함에 따라 정전용량이 더욱 감소하는 것은 박막표면에서 많은 전자가 NO 가스에 의해 트랩 되기 때문인 것으로 사료되며, 증착 시간이 증가할수록 NO 가스농도의 증가에 대한 정전용량 감소율이 크게 나타났고 낮은 농도에도 정전용량이 크게 변화하는 특성을 나타내어 NO 가스에 대해 민감한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 경남대학교 1999년 학술연구구성비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Kwang Sik Yun, "Daytime and Nighttime Photochemical reactions of the Pure Oxygen System", Journal of the Korean Chemical Society, Vol. 13, No. 4, pp. 249-261, 1969.
- [2] J. K. Park and others "Synthesis of TiO₂ Powders by the Hydrolysis of Titanium n-Butoxide and Reaction Mechanism", Journal of the Korean Chemical Society, Vol. 43, No. 5, pp. 505-510, 1999.
- [3] M. D. Wiggins, M. C. Nelson, and C. R. Aita, "Phase development in sputter deposited titanium dioxide"
- [4] Hyunku Joo, Myung Seok Jeon, and Tai Kyu Lee, "Photocatalysts Theory and Its Application", Journal of Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 21, No. 6, pp. 1231-1240, 1999.
- [5] Gun-Dae Lee et al., "Degradation of Nitrophenol over TiO₂ photocatalyst", Journal of Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 20, No. 11, pp. 1599-1610, 1998.
- [6] Hee-Dong Chun, "Advanced Oxidation Process with TiO₂ Photocatalyst", Journal of Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 16, No. 7, pp. 809-818, 1994.
- [7] Joon-Wun Kang, Hoon-Soo Park, and Kwang-Ho Choei, "Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants over a TiO₂ Semiconductor", Journal of Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 17, No. 3, pp. 283-294, 1995.
- [8] Tai K.Lee, Dong H. Kim, Kyung N. Kim, and P.Chungmoo Auh, "Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Organics in Water Phase", solar energy, Vol. 15, No. 2, pp. 65-75, 1995.
- [9] Young-sun Choi, O-bong Yang, and Yong-seob Jeong "De-coloring of Fabrication of TiO₂-V₂O₅-Nb₂O₅ Humidity sensors and the characteristics", the

applied chemistry, Vol. 4, No. 1, pp. 141-144, 2000.

- [10] J-H Kim, S H Lee, "Decolorization of Disperse Dyestuffs using UV Energy and TiO₂ Power" Journal of Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 21, No. 7, pp. 1315-1322, 1999.
- [11] Hyun Ha Kim, "Application of Non-thermal plasma in Environmental Protection"
- [12] Jong Taek Kim et al., "Fabrication and characteristics of Humidity Sensing Device using TiO₂ Sol" KIEE, Vol.4, No. 2, pp. 82-86, 2000.

저 자 소 개



고 희 석 (高 義 石)

1942년 8월 21일생. 1966년 부산대학교 전기공학 졸업. 1979년 동아대학교 대학원 전기공학과 석사졸업. 1985년 중앙대학교 대학원 전기공학과 박사졸업. 현재 경남대학교 전기전자공학부 교수. 경남대학교 대외부총장.

Tel : 055) 249-2628, Fax : 055) 249-2839
E-mail : powersys@kyungnam.ac.kr



박 상 현 (朴 相 鉉)

1950년 1월 27일생. 1973년 경북대학교 물리학과 졸업. 1975년 동 대학교 교육대학원 공업교육 석사졸업. 1984년 인하대학교 대학원 전기공학과 석사졸업. 1990년 동 대학원 전기공학과 박사졸업. 현재 경남대학교 전기전자공학부 교수.

Tel : 055) 249-2631, Fax : 055) 249-2839
E-mail : plasma@kyungnam.ac.kr



박 재 윤 (朴 在 潤)

1960년 4월 15일생. 1986년 경남대학교 전기공학과 졸업. 1991년 인하대학교 대학원 전기공학과 석사졸업. 동 대학원 전기공학과 박사졸업. 현재 경남대학교 전기전자공학부 부교수.

Tel : 055) 249-2636, Fax : 055) 249-2839
E-mail : jypark@kyungnam.ac.kr