한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 40, No. 5, 2007.
<연구논문>

비대칭 마크네트론 스퍼터링을 이용한 이리듐 산화물 박막의 합성과 전기 화학적 특성분석

김성대[a*], 김상식[a], 송진호[b]
고등기술연구원 플라즈마팀

Electro-Chemical Properties of Iridium Oxide Coated Ti Electrode Synthesized by Unbalanced Magnetron Sputtering Process

Sung Dae Kim[a*], Sang Sik Kim[a], Song Jin Ho[b]
[a]Plasma Technology Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin-city, Kyeonggi-do 449-863, Korea
[b]GREENPLA Co., Ltd., Gorim-Dong, Yongin-city, Kyeonggi-do 475-3, Korea

(Received August 22, 2007 ; accepted October 30, 2007)

Abstract

Preliminary studies were conducted to develop a dimensionally stable anode (DSA)electrode prepared by reactive sputtering method. The microstructure, surface morphology and electrochemical properties of iridium oxide (IrO_2) coatings synthesized by unbalanced magnetron sputtering (UBMS) and conventional DSA electrode were compared. In addition, the possibilities of IrO_2 films synthesized by UMB on a real DSA electrode were investigated by electro-chemical application test. The degree of non-stoichiometry and surface area were closely related to the electro-chemical activity of the IrO_2 electrode. The feasibility of making a DSA electrode prepared by PVD technique was demonstrated through the present work.

Keywords: Unbalanced magnetron sputtering, DSA electrode, iridium oxide, Electrochemical properties

1. 서 론

장기적이며 안정적으로 생태계를 유지하고 안정성 높은 수자원을 보전하기 위해 환경에 대한 법적 규제가 강화되고 있으며, 에너지 사용량을 줄이면서 효율적인 폐수처리시스템 개발이 요구되고 있다. 이를 위해 기존의 방법보다 효율적 처리가 가능하며 영양염류의 유입을 차단할 수 있는 새로운 수처리 기술의 출현이 기대되고 있는 가운데, 새로운 방법으로써 장치가 간단하며 경제적인 전기화학적 기술에 의한 폐수 처리에 관심이 높아지고 있다.

전기화학적 폐수 처리 방법은 생물독성, 온도, 용존 산소 등 외부 환경에 영향을 받지 않고 직접적인 전자의 이동에 의한 산화 및 환원에 의하여 질소를 처리, 단시간 처리공정 및 부지 공간 최소화 등의 장점이 있다. 또한 생물학적인 처리방법이나 화학적인 처리방법에서 분해가 곤란한 오염물질이 들어있는 난분해성 폐수를 처리하는데 유용하다[1-5].

한편, 전기화학적 산화 및 환원 반응을 이용한 폐수 처리 기술은 핵심 요소인 전극에 의해 그 효율이 크게 의존되며 기술 상용화시에 설비의 안정성 및 경제성을 결정하는 주요 핵심 기술이다. 그러나 현재 세계 전극 시장의 50% 이상이 이탈리아의 Denora사에 의해 공급되고 있으며 국내의 경우 대부분 수입에 의존하고 있으며, 특히, 국내 전극 제조 기술의 수준은 열분해 기술을 기초로 하기 때문에 제조 공정의 유사성으로 인하여 특허 침해의 소지가 매우 큰 실정이다.

전기화학적 폐수처리 방법에 사용되는 전극은 불용성 촉매전극(Dimensionally Stable Anode, DSA)

*Corresponding author. E-mail : ksd0917@iae.re.kr

으로 Ti 금속 표면 위에 dipping method에 의한 열분해 공정을 이용하여 금속산화물을 제조한다. 이러한 습식 코팅 공정은 초기 코팅용액의 조성, dipping 방법, 건조 및 열분해 온도 및 승온 조건 등에 의해 코팅 품질의 영향을 받으며, 코팅층의 화학 양론적 조성, 코팅층 두께, 코팅층의 미세조직 및 구조 등을 제어하기 어려우며, 균일한 코팅을 제조하기 어려운 단점을 지니고 있다. 또한 열분해 공정에 의한 코팅 제조시 코팅의 균일성 확보 및 내구성 확보의 어려움으로 전극의 안정성을 위하여 코팅층의 일정한 두께 확보가 필요하며, 이를 위하여 그림 1과 같은 dipping 및 열분해 과정을 10여 회 반복함으로서 제조 시간이 길어지고 코팅액의 유실이 발생하여 인건비 및 재료비를 상승시켜 제조단가를 올리는 주원인이 되고 있다. 또한 건조 및 열분해 과정에서 VOCs(volatile organic compounds)를 포함한 유해가스를 발생하여 금속물질이 폐수로 방류되어 환경적 문제를 유발하고 있다[6-8].

전기화학적 처리 방법에 의한 폐수처리 설비의 전체 비용 중 전극이 차지하는 비율은 약 30% 정도로 경제성 있는 설비의 제작을 위해서는 전극 비용 감소가 필수적이기 때문에 처리 효율이 우수하며 안정적이고 경제성 있는 전극제조 기술 개발이 절실히 필요한 실정이다. 본 연구에서는 상용화된 전극에서 발생하는 여러 가지 기술적, 경제적, 환경적 문제점을 해결하고 신개념의 전극을 개발하기 위하여 열분해 제조 공정에서 탈피하여 플라즈마 코팅 기술을 이용한 코팅기술을 도입하고자 하였다.

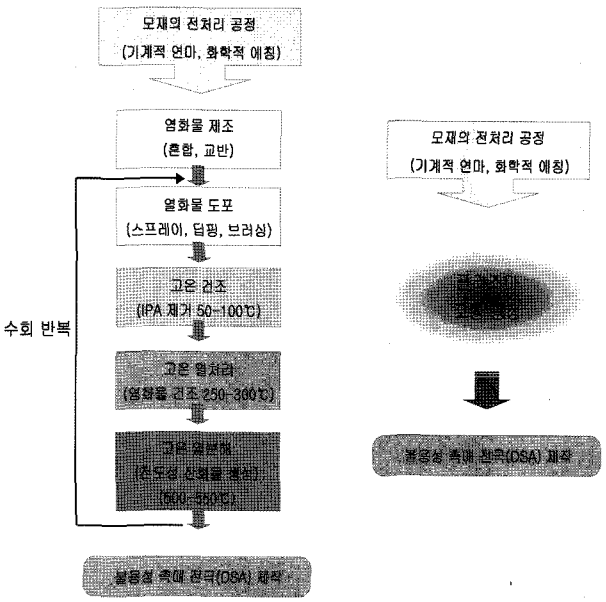

Fig. 1. A comparison of manufacturing processes in conventional DSA electrode and PVD coating electrode.

일반적으로 DSA 전극이 공업적으로 활용가능하기 위해서는 다음과 같은 세 가지 특성이 필요하다. 급작스런 부동태화 현상을 나타내어 전극으로서의 활용 범위가 제한되는 일이 없어야 한다. 둘째, 유기물의 간접 산화에 중요한 인자인 염소의 발생이 용이해야 하기 때문에 염소 과전압이 장기간에 걸쳐 안정해야 한다. 셋째, 염소, 산소가스가 피막에 침투되지 않기 위해 안정적인 전도성 산화막을 형성해야한다. 따라서 상기와 같은 요구 조건을 충족하기위해서는 백금족 금속(Ir, Pt, Pd, Ru)의 산화물 코팅이 가장 유용하게 적용가능하다.

백금족 금속 산화물 중에서도 이리듐 산화물은 열적 안정성이 및 내식성이 뛰어나고 비저항이 낮아 폐수처리용 전극뿐만 아니라 전해 도금용 전극, 슈퍼 케패시티용 전극으로 활용되고 있다. 본 연구에서는 플라즈마 코팅을 이용한 DSA 전극 개발을 위하여, 플라즈마 코팅 IrO_2 전극의 제조 방법 연구, 전기화학적 특성 분석 및 전극의 효율 향상 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

IrO_2 코팅은 비대칭 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 실리콘(100) 웨이퍼와 pure Ti plate에 증착하였다. 타겟은 직경 100 mm, 두께 4 mm의 디스크 형태의 Ir 타겟을 사용하였다. 진공 챔버의 초기 진공도는 5×10^{-6} Torr이며, 반응성 가스는 O_2로 하여 산소 분압을 공정변수로 하였다. Ir 타겟에 인가되는 전류의 양, 타겟과 모재와의 거리, 공정 압력과 같은 기타 증착 조건은 각각 0.3 A, 80 mm, 5.0×10^{-3} Torr로 고정하였다. 자세한 IrO_2 전극의 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

X-ray 회절 분석(XRD, Siemens D-5000)을 통하여 형성된 박막의 상(phase) 및 결정화 정도를 분석하였으며, 박막의 비저항은 Chang-Min 사의 CMT-SR100N을 이용하여 4단자 법으로 박막의 비저항을 측정하였다. 기계의 측정 범위는 10.0 μΩ · cm-200.0 μΩ·cm이며, 보정인자는 4.532로 하였다. IrO_2 전극의 박막 두께, 표면 형상 분석, 비표면적 측정

Table 1. Deposition conditions for the IrO_2 coatings

Target power (A)	0.3 A
Total pressure (Torr)	5.0×10^{-3}
O_2 partial pressure (Torr)	$0\text{-}1.6\times10^{-3}$
Distance of target to substrate (mm)	80
Deposition temperature (°C)	R.T.
Deposition time (min.)	variable

을 위하여 표면 프로파일러 기기(P-10, Tencor)와 주사 전자 현미경(SEM, philips XL30)을 이용하였다. IrO_2 박막의 화학 결합 에너지를 측정하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석을 실시하였다. 플라즈마 코팅 IrO_2 전극의 전기화학적 폐수처리 적용 가능성을 평가하기 위하여 전기화학적 적용 실험을 진행하였다. 전기 화학적 특성 평가를 위한 pure Ti plate 시편(100×100, 10t)은 박막 공정 전에 20분간 아세톤으로 초음파 세척을 실시하였으며, 박막의 밀착력 향상을 위하여 45°C, 20% HCl 용액에서 2시간동안 화학 에칭을 하였다. IrO_2 박막의 두께는 1 μm가 되도록 하여 양면에 모두 코팅이 되도록 2회 반복하였다.

플라즈마 코팅 기술에 의해 합성된 IrO_2 박막의 DSA 전극 활용 가능성을 검토하기 위해 열분해 공정의 DSA 전극과 전기 화학적 성능 비교 실험을 실시하였다. 그림 2에는 전극의 전기 화학적 성능 평가를 위해 제작된 1.4 *l* 용량의 cell의 모식도를 나타내었다. 전극의 간격은 5 mm가 되도록 지지체에 놓여 있으며 NH_3-N 200 mg/*l*, NaCl-Cl 3000 mg/*l* 조성의 인공 폐수를 제조하였다. 일정하게 6 A의 전류를 공급하였으며 그때의 cell voltage 변화를 10분마다 디지털 멀티 미터로 측정하였다. 전체 처리 시간은 60분이며 처리 시간 10분마다 분석용 sample을 채취하여 Ion selective electrode, Ion chromatography를 이용하여 암모니아성 질소의 농도를 측정하였다. 암모나아의 제거 효율(C_i/C_0)은 NH_3-N 초기 농도(C_0) 대비 잔류 암모니아 농도(C_i)의 비율을 비교하여 계산하였다.

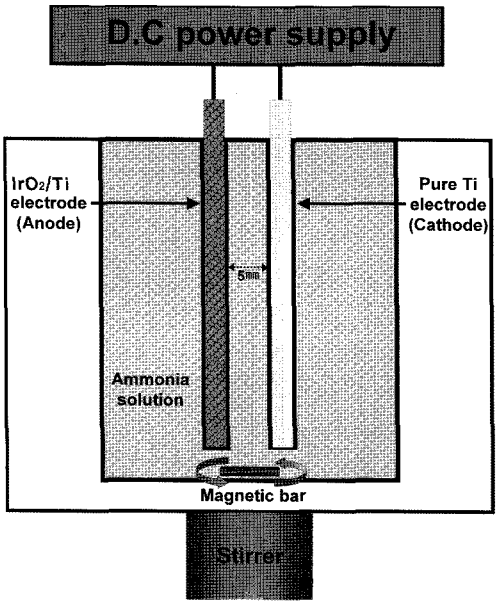

Fig. 2. Schematic diagram of the electro-chemical property test system.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 산소 분압 변화에 따른 플라즈마 코팅 IrO_2 박막의 특성 변화

그림 3은 산소 분압 변화에 따른 IrO_2 박막의 증착율 변화를 나타낸 것이다. 산소 분압 0.6 mtorr 이상부터는 산소분압 0.2, 0.4 mtorr 공정 조건과 대비, 증착율이 40% 이상 급격히 감소함을 볼 수 있으며, 이는 반응성 기체인 산소와 Ir 타겟 간의 부가적인 화학 반응에 의해 타겟 표면의 화합물 형성(target poisoning)에 기인한 것으로 사료된다[9].

비대칭 마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 합성된 IrO_2 전극의 결정 구조 변화를 관찰하기 위하여 XRD, XPS 분석을 행하였다.

그림 4에는 산소 분압 변화에 따른 IrO_2 박막의 X선 회절 패턴을 그림 5에는 XPS 스펙트럼 변화를 나타내었다. 산소 분압 0.4 mTorr의 IrO_2 박막의 경우, IrO_2(200), IrO_2(210), IrO_2(310) 등의 Iridium 산화물 미소 피크가 관찰되었지만, Iridium 단일 박

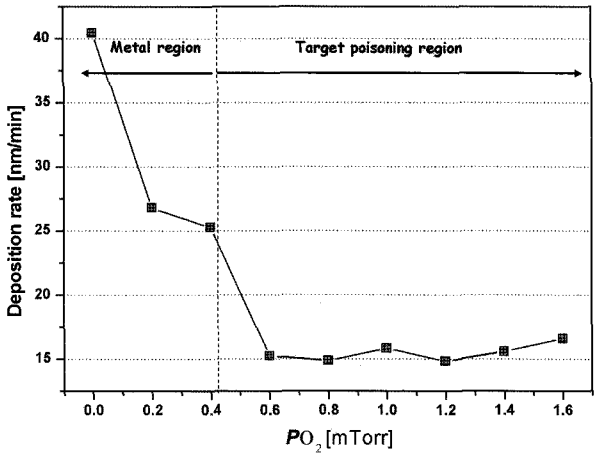

Fig. 3. Deposition rate of the IrO_2 films synthesized by UBMS with various O_2 partial pressures.

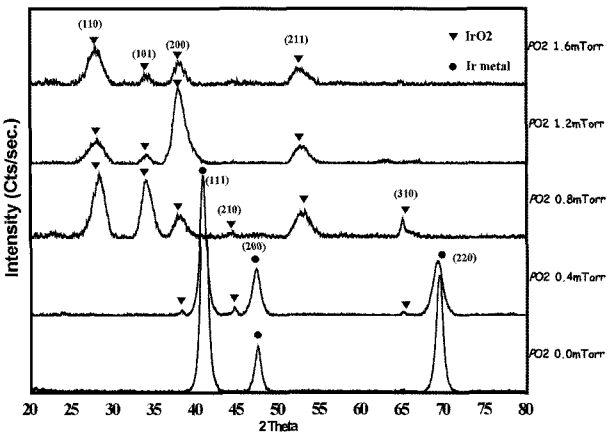

Fig. 4. XRD patterns of IrO_2 films synthesized by UBMS with various O_2 partial pressures.

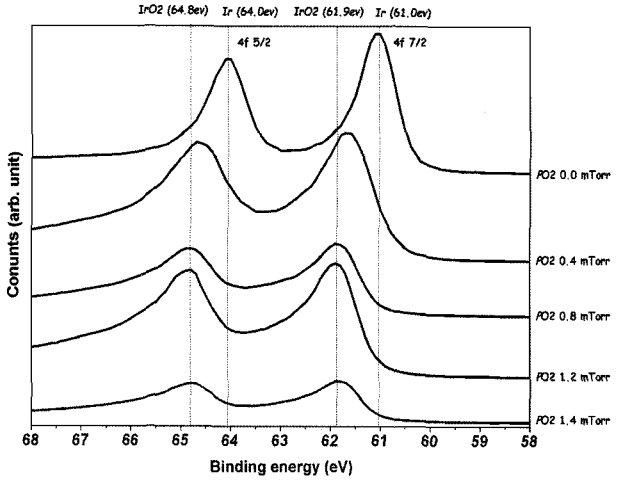

Fig. 5. XPS spectra of IrO_2 films synthesized by UBMS with various O_2 partial pressures.

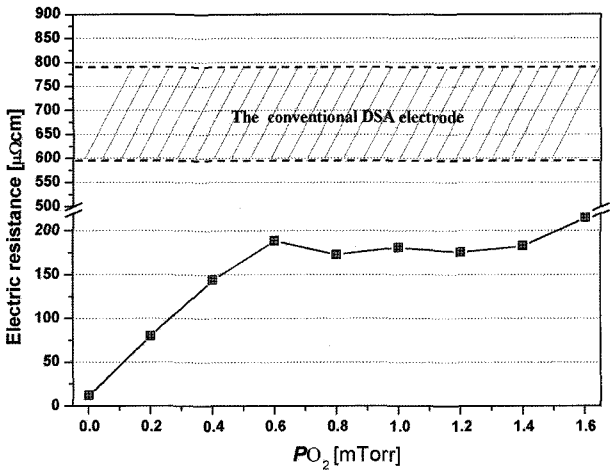

Fig. 6. Change of resistivity of IrO_2 films synthesized by UBMS as a function of O_2 partial pressures.

막에서 관찰되는 2θ=40.88° 주변에서 회절 강도가 가장 높은 Ir(111) 상이 주 피크로 나타났으며, Ir(200), Ir(220)과 같은 회절 피크가 추가적으로 관찰 되었다. 즉 0.4 mTorr 이하의 공정 조건에서는 Iridium 산화물 박막을 형성하지 못하고 Iridium rich 박막이 형성됨을 알 수 있다. 반면, 산소 분압 0.8 mTorr 이상에서 IrO_2 (110), IrO_2 (101), IrO_2 (200), IrO_2 (211) 등의 이리듐 산화물 피크가 주 피크로 나타나며 Ir 피크는 관찰되지 않았다. 플라즈마 코팅에 의한 IrO_2 전극의 합성 공정에서는 산소 분압 0.8 mtorr 이상의 공정에서 이리듐 산화물 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다. 그림 5의 XPS 스펙트럼 변화를 살펴보면, $Ir4f_{7/2}$와 $Ir4f_{5/2}$ 결합에서지가 단일 이리듐 코팅의 경우 61.0 eV과 64.0 eV에서 고점을 갖는 피크를 나타내어 Ir bulk의 표준 값과 같은 결합에너지를 보였으며 산소 분압 0.8 mTorr 이상부터는 61.9 eV와 64.8 eV에서 고점을 갖는 피크를 나타내어 IrO_2의 표준 결합에너지 값으로 피크 이동하는 것을 확인할 수 있었다[10]. 플라즈마 코팅 공정의 특성상 공정 환경의 변화에 따라 최적의 공정 조건은 다를 수 있으나, 플라즈마 코팅을 이용한 IrO_2 전극의 제조 공정에서 반응가스인 산소의 분압이 전극의 특성에 많은 영향을 미침을 XRD, XPS 분석 결과로부터 확인할 수 있었다.

산소 분압 변화에 따른 플라즈마 코팅 IrO_2 박막의 비저항 변화를 측정하여 그림 6에 나타내었다. Ir 금속 단일 박막의 값인 10-20 μΩ · cm에서부터 산소 분압이 증가할수록 선형적으로 증가하다가 IrO_2 박막의 합성 조건인 0.6 mTorr 이상에서부터 180-200 μΩ · cm 사이의 일정한 값을 유지하였으며 이 값은 일반적으로 사용되고 있는 열분해 DSA 전극 대비 3.5배 정도 낮은 값이다. 400°C 이상의 열처리가 필요한 열분해 공정에서는 모재의 영향을 받아 Ti 산화물이 생성되어 전극의 전기 전도도 상승의 원인이 되고 있으나 플라즈마 코팅 기술의 경우 공정 특성상 모재의 영향없이 IrO_2 박막을 용이하게 제어할 수 있어 이와 같은 결과를 얻은 것으로 사료된다.

플라즈마 코팅 기술에 의해 합성된 IrO_2 박막의 DSA 전극 활용 가능성을 검토하기 위해 열분해 공정의 DSA 전극과 전기 화학적 성능 비교 실험을 실시하였다.

그림 7에는 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극과 열분해법으로 제조되어 상용되는 IrO_2/Ti 전극의 NH_3-N 제거 효율을 비교하여 도식화 하였다. 산소분압 0.6 mtorr 이하의 전극은 Ir rich 형의 코팅 층이 형성되기 때문에 전기화학 성능 평가는 실행하지 않았다. 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극의 경우 산소 분압별 조건과 크게 상관없이 비슷한 경향을 보였으며, 평균적으로 60분 처리시 약 50%의 분해율을 나

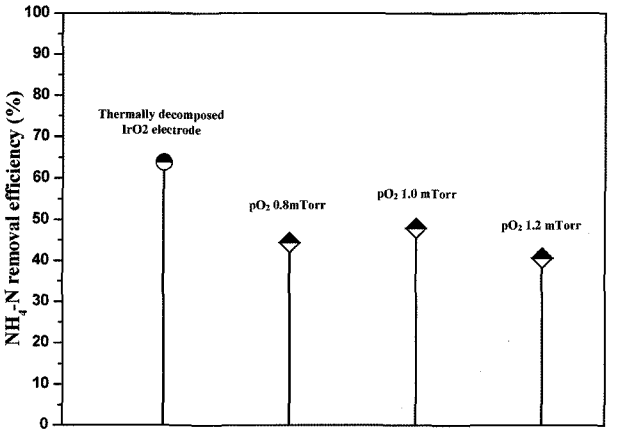

Fig. 7. NH_4-N removal efficiency of conventional DSA electrode and IrO2 films synthesized by UBMS with various O_2 partial pressures.

타내었다. 상용화 되고 있는 열분해 IrO_2/Ti 전극 대비 약간의 차이가 나고 있으나 플라즈마 코팅 법으로 제조된 전극의 폐수 처리 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

3.2 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극의 효율 향상 연구

3.1절에서 언급한 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극의 전기화학적 성능평가 실험에서 나타난 열분해 전극과의 NH_3-N 제거 효율 차이 원인 분석을 위한 연구를 진행하였다.

그림 8에는 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극과 열분해 전극의 XPS 스펙트럼을 gaussian fitting한 결과와 fitting data를 바탕으로 한 두 전극간의 IrOx($0 < x < 2$)와 IrO_2에 대한 면적비 비교 값을 도식화하여 나타내었다. 열분해 IrO_2/Ti 전극과 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극의 XPS 스펙트럼을 fitting한 결과 IrOx ($0 < x < 2$)와 IrO_2의 두 종으로 분리가 되었으며 각 종에 대한 면적비를 계산한 결과 열분해 전극이 플라즈마 코팅 전극 대비 약 1.7배 많은 양의 IrOx ($0 < x < 2$)종을 갖는 것으로 나타났다. 일반적으로 폐수 처리용 불용성 전극의 경우, 전극 코팅층의 비화학양론적 산화물(non-stoichiometric oxide)이 존재

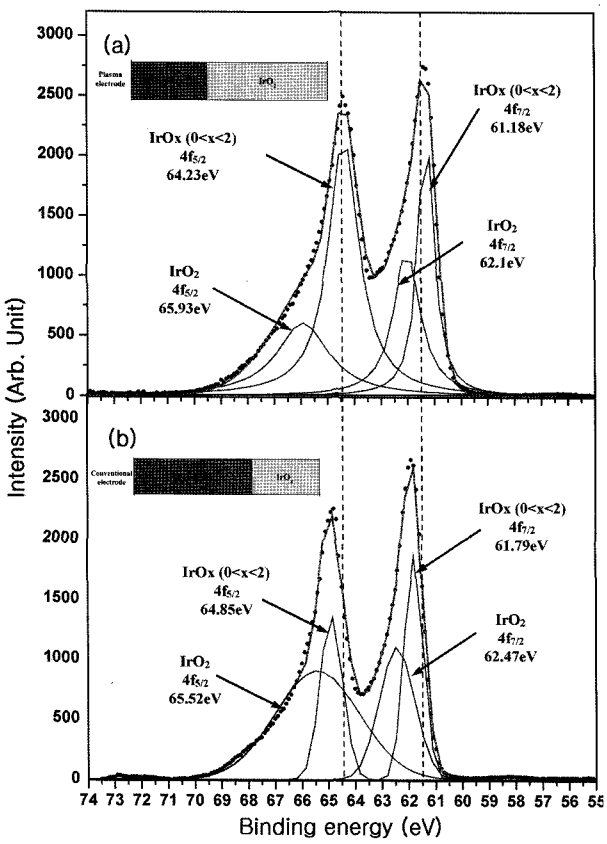

Fig. 8. Ir 4f spectrum of (a) thermally prepared IrO_2 electrode and (b) IrO_2 films synthesized by UBMS at the O_2 partial pressure of 1.2 mTorr.

하여 전극 표면의 산소 발생, 활성종의 생성에 크게 관여하는 것으로 알려져 있다. 즉 전극 코팅층의 IrOx($0 < x < 2$)종의 양 차이가 NH_3-N 제거 효율 차이의 한 원인임을 확인할 수 있었다[11].

그림 9는 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극과 열분해 전극의 표면 morphology를 비교하기 위하여 SEM 이미지와 surface profiler를 이용한 3D 이미지를 나타낸 것이다. 열분해 공정으로 제조된 DSA 전극의 경우 전극 표면에 cracked-mud 형상이 형성되어 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극 대비 매우 거친 표면을 갖는 것으로 확인되었다. crack-mud 형상은 열분해 고온 공정시 표면의 수분이 증발하면서 형성되는 것으로 전극의 표면적 증가에 도움을 주는 것으로 알려져 있다. 실제로 surface profiler를 이용하여 비표면적을 측정한 결과(그림 10) 열분해 전극이 플

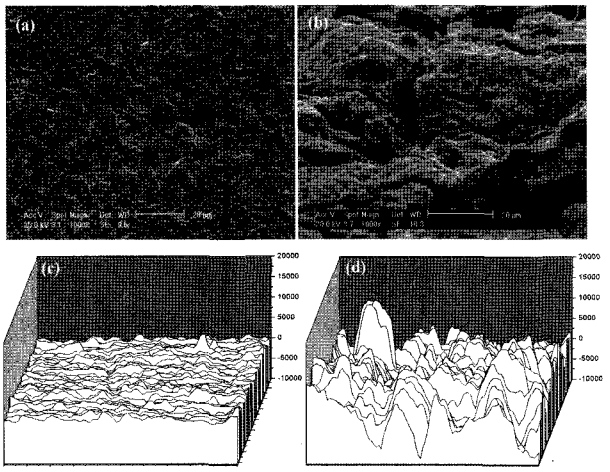

Fig. 9. SEM images and 3D profiles of the electrode surface, (a) thermally prepared IrO_2 electrode and (b) IrO_2 films synthesized by UBMS at the O_2 partial pressure of 1.2 mTorr.

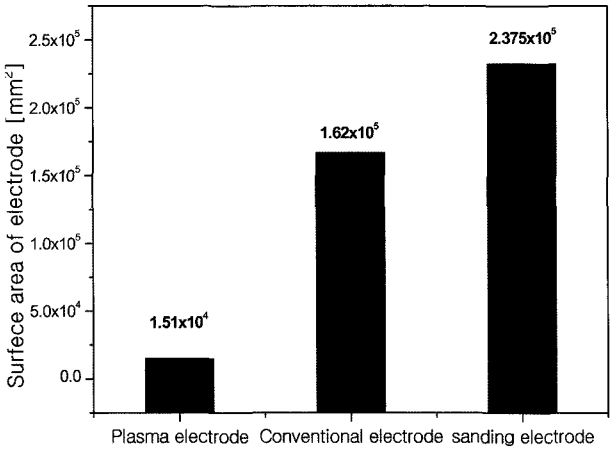

Fig. 10. Surface area of the thermally prepared IrO_2 electrode, only plasma coating IrO_2 electrode and plasma coating IrO_2 electrode pre-treated by sanding blast.

라즈마 전극에 비하여 약 10배 이상의 비표면적을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

상기와 같은 분석을 바탕으로, 전극 코팅층 내의 비 화학양론적산화물인 IrOx(0 < x < 2)의 양과 표면적의 향상이 전극의 전기 화학적 성능에 많은 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

비 화학양론적산화물의 조절의 경우, 전극의 제조 재현성 구현에 기술적 어려움이 많고 그 양을 너무 많이 만들 경우 전극의 내구성에 나쁜 영향을 미치기 때문에 기술의 실용화 측면에서 효과적 접근 방법이 아닌 것으로 판단하여, 본 연구에서는 전극의 표면적 향상에 중점을 두고 연구를 진행하였다.

플라즈마 코팅의 경우, 코팅 전과 후에 표면적의 변화는 전기화학적 성능에 영향을 미칠 정도로 크게 변하지 않기 때문에 코팅 공정 전에 충분히 전극의 표면적을 최대화 하는 방법을 선택하여야 한다. 본 연구에서는 전극의 비 표면적 증가를 위한 전처리 방법으로 pure Ti plate에 샌드 블라스트 법을 선택하였다.

Ti plate에 샌드 블라스트 처리를 처리 후 surface profiler를 이용하여 전극의 비표면적을 계산, 다른 전극과 비교한 값을 그림 10에 나타내었다. 또한 같은 실험 조건으로 일반 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극, 열분해 전극, 샌드블라스트 전처리를 실시한 플라즈마 코팅 IrO_2/Ti 전극의 전기화학적 성능 평가를 실시하여 NH_3-N의 제거율을 측정한 data를 그림 11에 나타내었다. 처리 결과 비표면적이 열분해 전극에 비해 약 1,5배 정도 높게 나타났음을 확인할 수 있었으며 같은 조건으로 NH_3-N 제거 효율을 비교한 결과 열분해 전극과 거의 같은 수준의 제거 효율을 보임을 확인하였다.

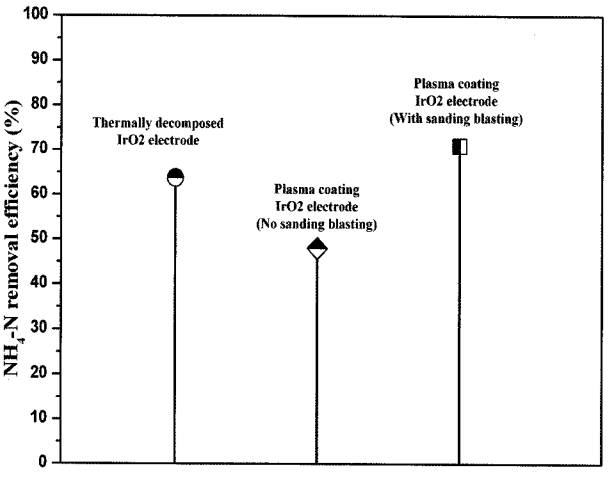

Fig. 11. NH_4-N removal efficiency of the each electrode.

4. 결 론

1. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 방법에 의한 전기화학적 폐수처리용 DSA 전극의 제조 공정은 반응 가스인 산소의 분압의 조절이 중요한 요인으로 작용하며, 본 연구에서는 0.8 mtorr 이상에서 적절한 IrO_2를 형성함을 확인할 수 있었다.

2. 전극의 전기 화학적 성능에는 전극 코팅층 내의 비 화학양론적산화물의 양과 전극 반응면의 표면적이 많은 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

3. 전극의 비 표면적 증가에 용이한 샌드 블라스트 전처리를 통하여 표면적을 10배 이상 향상시킬 수 있었으며, 이를 통하여 상용되는 열분해 전극과 거의 동일한 NH_3-N 제거 효율을 얻을 수 있었다.

4. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 방법에 의한 전기화학적 폐수 처리용 DSA 전극의 경우, 표면의 개질과 코팅 미세구조의 디자인을 통하여 전극의 촉매능력을 향상시킬 수 있음을 확인하였다

참고문헌

1. S. Trasatti, Electrochim. Acta, 46 (2000) 2377-2385.
2. C. Comniellis, Electrochim. Acta, 39 (1994) 1857.
3. C. Bock, H. Spinney, B. MacDougall, J. Appl. Electrochem., 30 (2000) 523.
4. J. Krysa, L. Kule, R. Mraz, I. Rousar, J. Appl. Electrochem., 26 (1996) 1996.
5. R. Kotz, H. J. Lewerenz, S. Stucki, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 825.
6. D. Galizzioli, F. Tantardini, S. Trasatti, J. Appl. Electrochem., 5 (1975) 203.
7. D. Galizzioli, F. Tantardini, S. Trasatti, J. Appl. Electrochem., 4 (1974) 57.
8. R. S. Teo, J. Orehotsky, W. Visscher, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1900.
9. D. Depla, R. De Gryse, Surface and Coatings Technology, 183 (2004) 196-203.
10. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1992) p. 178.
11. M. Hara, K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto, Electrochim. Acta, 28 (1983) 1073.