유기금속 화학기상증착법을 이용한 TiO_2 나노선 제조

허훈회 · 웬티강화 · 임재균 · 김길무 · 김의태[†]

충남대학교 공과대학 재료공학과

Synthesis of TiO_2 Nanowires by Metallorganic Chemical Vapor Deposition

Hun-Hoe Heo, Nguyen Thi Quynh Hoa, Jae-Kyun Lim, Gil-Moo Kim and Eui-Tae Kim[†]

Department of Materials Science & Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(2010년 10월 22일 접수 : 2010년 11월 14일 최종수정 : 2010년 11월 17일 채택)

Abstract TiO_2 nanowires were self-catalytically synthesized on bare Si(100) substrates using metallorganic chemical vapor deposition. The nanowire formation was critically affected by growth temperature. The TiO_2 nanowires were grown at a high density on Si(100) at 510°C, which is near the complete decomposition temperature (527°C) of the Ti precursor ($\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{dpm})_2$). At 470°C, only very thin ($< 0.1 \mu\text{m}$) TiO_2 film was formed because the Ti precursor was not completely decomposed. When growth temperature was increased to 550°C and 670°C, the nanowire formation was also significantly suppressed. A vapor-solid (V-S) growth mechanism excluding a liquid phase appeared to control the nanowire formation. The TiO_2 nanowire growth seemed to be activated by carbon, which was supplied by decomposition of the Ti precursor. The TiO_2 nanowire density was increased with increased growth pressure in the range of 1.2 to 10 torr. In addition, the nanowire formation was enhanced by using Au and Pt catalysts, which seem to act as catalysts for oxidation. The nanowires consisted of well-aligned ~20-30 nm size rutile and anatase nanocrystallines. This MOCVD synthesis technique is unique and efficient to self-catalytically grow TiO_2 nanowires, which hold significant promise for various photocatalysis and solar cell applications.

Key words TiO_2 , nanowire, nanobelt, vapor-solid mechanism, chemical vapor deposition.

1. 서 론

TiO_2 는 산화반응성이 우수하고 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 원재료가 비교적 풍부하여 대표적인 반도체 광촉매체로서 각광을 받고 있다.¹⁻³⁾ 우수한 광촉매 특성은 별도의 에너지 공급 없이 태양광에 의해 대기 및 수질의 유기물질뿐만 아니라 세균 및 곰팡이 제거에 효과적으로 응용될 수 있다. 또한 물 분해에 의한 수소발생,¹⁾ 태양전지⁴⁾ 및 리튬이온 배터리의⁵⁾ 전극재료 등 에너지 소재로서도 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히 최근에는 TiO_2 나노선이나⁶⁾ 나노벨트,⁷⁾ 나노튜브⁸⁾ 같은 일차원 나노구조체가 기존 나노분말의 단점을 보완해줄 재료로서 크게 주목을 받으며 그 제조기술개발에 많은 연구가 집중되고 있다. TiO_2 나노선 구조가 기판 위에서 성장된 경우 상용화된 나노분말 광촉매체에 비해 수거 및 재처리 비용 면에서 크게 유리할 뿐만 아니라 분말과는 달리 큰

비표면적을 가지면서도 응집현상에 의한 광촉매반응 저하 문제점을 해결할 수 있다. 또한 태양전지 전극재료로 사용할 시 나노분말기반 전극재료에 비해 더 빠른 전자이동도(수 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)를 보일 것으로 예측되고 있는 등 활용범위 및 가능성이 매우 큰 것으로 기대되고 있다. 이러한 응용을 위해 최근 Ti 기판 위에서 양극산화법을 이용한 TiO_2 나노튜브 제조가 시현되고 있다.⁹⁾ 그러나 기판 위에서 TiO_2 나노선 구조의 직접적인 제조법, 특히 기상증착법을 사용한 제조기술은 다른 산화물인 ZnO 등에 비해 상당부분 제한되어 있다. 이는 Ti의 용융점(1660°C)이 높고 낮은 공정반응을 유도할 금속촉매의 부재에 기인한다. 예를 들면, vapor-liquid-solid (VLS)법에 의한 나노선 제조에 사용되는 대표적인 촉매금속인 Au의 경우에도 Au-Ti/ TiO_2 공정점 온도는 약 1064°C로 매우 높다.⁹⁾ 지금까지는 진공증착법을 이용한 TiO_2 나노선 제조가 보고되고 있으나 그 Ti 증기 형성온도나 성장온도가 각각 1100°C와 850°C로 매우 높았다.¹⁰⁾ 화학기상증착법은 고품질의 나노선 대량생산에 적합한 성장법으로 많은 연구가 되고 있지만 TiO_2 나노선 제조에 대한 결과는 극히 드

[†]Corresponding author
E-Mail : etkim@cnu.ac.kr (E. -T. Kim)

물다. 단지 최근 본 연구그룹에서 유기금속화학기상증착법(metallorganic chemical vapor deposition: MOCVD)을 사용하여 금속촉매 없이도 TiO₂ 나노벨트 및 나노시트가 약 510°C의 비교적 저온에서도 형성됨을 보고하였다.⁷⁾ 그러나 보다 고품질의 TiO₂ 나노선 구조의 제조 및 성장 제어를 위해서는 성장조건에 따른 TiO₂ 나노선 제조 및 그 특성에 대한 이해가 필수적이다. 본 논문에서는 유기금속화학기상증착법을 사용하여 주요 공정변수에 따른 TiO₂ 나노선 제조 연구를 통해 가장 중요하게 작용하는 공정조건을 도출하고 그 성장메커니즘을 논의하고자 한다.

2. 실험 방법

TiO₂ 나노선은 Ti 전구체로서 (C₁₁H₁₉O₂)₂(C₃H₇O)₂Ti (Ti(O-iPr)₂ (dpm)₂; Kojundo Chemical Lab.)를 사용하여 MOCVD법으로 15분 성장되었다. Ti 전구체는 200°C와 210°C에서 Ar 가스 (순도 99.999%) 150 SCCM (standard cubic centimeter per minute)의 유량으로 cold-wall 성장 챔버로 공급되었다. 사용된 기판은 Si(100)와 Au/Si(100), Pt/Si(100)이었으며, Au와 Pt는 스퍼터링법으로 약 5 nm 두께로 증착되었다. 전체 가스 유량은 300 SCCM으로 고정하였으며 환원분위기를 위해 Ar(90%)와 H₂ (10%)의 혼

합가스를 사용하기도 하였다. 성장된 TiO₂ 나노선의 형상 및 미세구조는 장방출 주사전자현미경(SEM: Jeol사 JSM 7000F)을 사용하여 관찰하였다. TiO₂ 나노선의 결정구조 및 미세구조는 X-선 회절 분석기(Regaku사 D/MAX-RC, Cu K_α radiation, a Ni filter)와 투과전자현미경(TEM: JEOL 2100F, 가속전압 200 kV)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 성장온도에 따른 Si(100) 기판에서의 TiO₂ 표면 형상의 SEM 사진이다. 이때 Ti 전구체의 온도는 200°C 이었고 성장압력은 10 torr로 고정하였다. Fig. 1에서 보는 것과 같이 TiO₂ 나노선의 형상이 성장온도에 따라 매우 민감하다는 것을 볼 수 있다. 470°C에서는 약 0.05 μm 두께의 매우 얇은 박막이 형성되었으나 510°C에서는 0.1 μm 두께의 TiO₂ 박막 위에 2-3 μm 길이의 나노선이 성장되었음을 볼 수 있다. 나노선의 폭은 약 50 nm 정도이었다. 그러나 성장온도를 550°C로 올린 경우 TiO₂ 박막의 두께가 0.2 μm로 증가한 반면 나노선 성장이 크게 억제된 것을 관찰할 수 있다. 성장온도를 670°C로 더욱 상승시킨 경우에는 TiO₂ 박막 두께가 0.4 μm로 두꺼워지고 나노선 성장을 볼 수 없다. 이와 같은 결과는 성장온도

Fig. 1. SEM images of TiO₂ thin films and nanowires grown on Si(100) wafers at (a) 470°C, (b) 510°C, (c) 550°C and (d) 670°C. The mixed gas of Ar(90%) and H₂(10%) was supplied at 15 SCCM. The chamber pressure and the bubbling temperature of Ti precursor were fixed at 10 torr and 200°C, respectively.

에 따른 Ti 전구체인 $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{dpm})_2$ 의 열적 분해와 밀접한 관련이 있다. Si 기판 위에서 Ti 전구체의 완전한 분해는 527°C 이상에서 발생한다고 알려져 있다.¹¹⁾ 470°C 의 경우 Ti 전구체가 완전히 분해되지 않아 TiO_2 성장이 제한되어 매우 얇은 두께의 박막이 형성된 것으로 보인다. 성장온도가 올라감에 따라 Ti 전구체의 분해 및 TiO_2 성장이 활성화되어 점점 더 두꺼운 TiO_2 막이 형성됨을 알 수 있다. 또한 나노선의 형성은 Ti 전구체가 분해되면서 성장표면에 흡착되는 반응부산물인 탄소와 밀접한 관련이 있다. 최근 본 연구그룹의 결과는 $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{dpm})_2$ 을 사용한 TiO_2 나노선 성장 시 나노선 끝단에 nanographitic 층이 형성되고 이를 매개로 해서 vapor-solid (V-S)법에 의해 나노선이 성장된다는 것을 보이고 있다. 따라서 성장온도가 $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{dpm})_2$ 의 완전한 분해온도인 527°C 보다 높아질수록 성장표면에서 반응 부산물인 탄소가 탈착되면서 나노선 성장이 억제된다고 판단된다. 반면 성장온도 510°C 에서는 상당량의 탄소가 성장표면에 존재하고 nanographitic 층이 형성되면서 나노선의 성장을 활성화시키는 것으로 보인다. 참고로 본 논문에서 결과를 다루진 않지만 510°C 에서도 외부에서 산소를 50 SCCM 공급하여 탄소탈착을 유도할 시 나노선 성장 없이 박막이 형성되는 결과와도 부합된다. Fig. 1의 성장 결과는 외부에서 어떠한 산화제의 공급없이 이루어졌으며 보다 강한 환원분위기 형성을 위해 Ar(90%)와 H_2 (10%)가 혼합된 가스 15 SCCM을 공급하여 얻어졌다. $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{dpm})_2$ 가 분해될 시 TiO_x 및 O_x 가 발생되고 산화제의 공급없이도 TiO_2 또는 환원된 TiO_{2-6} 가 형성된다.¹¹⁾

환원 성장분위기를 위해 Ar만 사용한 경우에도 Fig. 2에서 보인 것과 같이 510°C 에서는 TiO_2 나노선이 성장됨을 볼 수 있다. 다른 성장조건은 Fig. 1과 같았다. Fig. 2에서 보는 것과 같이 성장된 나노선 밀도는 성장압력에 따라 영향을 받아 성장압력이 1.2 torr에서 10 torr로 커짐에 따라 나노선 밀도가 증가하였다. 이는 성장압력의 증가에 따라 성장표면에 공급되는 Ti 전구체의 양이 증가하기 때문으로 보인다. 그러나 100 torr로 압력을 크게 증가시킨 경우 오히려 TiO_2 나노선의 선택적 성장이 아니라 기판 전체 표면에서의 빠른 박막성장이 우세하게 되어 나노선 형성이 안 되는 결과를 얻었다. Fig. 1과 2의 나노선성장은 모두 별도의 Au 같은 촉매금속 없이 Si(100) 기판에서 얻은 결과이다.

Fig. 3(a)와 (b)는 각각 TiO_2 나노선을 Au와 Pt가 5 nm 두께로 증착된 Si(100) 기판에서 성장한 결과를 보이는 SEM 사진이다. 나머지 성장조건은 Fig. 2(a)에서 보인 TiO_2 나노선 성장조건과 똑같았다. Au 및 Pt를 촉매금속을 사용한 경우 나노선의 밀도가 Fig. 2(a)에 비해 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 나노선의 폭이 약 100 nm

Fig. 2. SEM images of TiO_2 nanowires grown at 510°C under various chamber pressures: (a) 1.2 torr, (b) 3 torr and (c) 10 torr. The only Ar gas was supplied. The bubbling temperature of Ti precursor was fixed at 200°C .

정도로 넓어지면서 나노벨트의 형상을 보이고 있다. 여기에서 Au 및 Pt는 일반적인 vapor-liquid-solid (V-L-S)법에 의한 나노선 성장 시 적용되는 액상의 형성을 유도하지는 못하는 것으로 보인다. 왜냐하면 Au-Ti/ TiO_2 와 Pt-Ti/ TiO_2 의 공정온도는 각각 1064°C 와 1310°C 로서 성장온도

Fig. 3. SEM images of TiO_2 nanowires grown on Au/Si(100) and Pt/Si(100) substrate at 510°C . The chamber pressure and the bubbling temperature of Ti precursor were fixed at 1.2 torr (a) and 200°C (b), respectively.

인 510°C 보다 매우 높기 때문이다. 그러나 Au/ TiO_2 와 Pt/ TiO_2 구조는 산화 활성화를 위한 매우 효율적인 촉매제이다.¹²⁾ 따라서 특히 환원 성장분위기에서 Au와 Pt 존재하는 부분에서 산화반응이 활성화되고 TiO_2 나노선 성장이 촉진되는 것으로 보인다. Au 및 Pt 촉매금속에 의해 형성된 나노선의 구조 및 형상이 촉매금속 없이 형성된 나노선과 유사한 것도 V-S법에 의해 TiO_2 나노선이 성장한다는 것을 입증하는 결과이다.

TiO_2 나노선의 성장을 보다 촉진하기 위해 성장압력 10 torr에서 Ti 전구체의 온도를 210°C 로 올려 Ar 가스 분위기에서 성장하였다. Fig. 4에서 보는 것과 같이 TiO_2 나노선의 밀도가 크게 증가하는 결과를 얻었다. 나노선의 길이는 2-4 μm로 두께는 300-400 nm로 보다 큰 나노선구조가 형성됨을 알 수 있다. 이 경우에는 촉매금속이 없는 Si(100) 기판과 Au/Si(100) 기판과의 나노선 밀도 차이가 거의 없었다. TiO_2 나노선의 결정구조 및 미세구조

Fig. 4. SEM images of TiO_2 nanowires grown on Si(100) (a) and Au/Si(100) substrates (b) at 510°C . The chamber pressure and the bubbling temperature of Ti precursor were fixed at 10 torr and 210°C , respectively.

를 조사하기 위해 XRD 및 TEM 분석이 수행되어졌다. Fig. 5(a)는 Fig. 4(a) 시료의 XRD 결과이다. 성장된 TiO_2 나노선은 rutile 상이 매우 우세하지만 anatase 상도 같이 혼재하고 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 5(b)는 나노선의 고분해능 TEM 사진이다. 나노선은 단결정이 아니며 약 10-30 nm 정도의 결정립으로 구성된 구조임을 볼 수 있다. 그러나 이러한 결정립들은 서로 일정한 방향으로 잘 정렬되어 있는 것을 볼 수 있다.

이러한 MOCVD법으로 제조된 TiO_2 나노선은 자발적인 탄소이온 도핑효과에 의해 매우 우수한 가시광선 광촉매 특성이 보임을 확인하였다. 또한 Co등을 나노선 성장 시 in-situ 도핑할 시 묶은 자성반도체로의 상온 강자성특성도 얻을 수 있었다.¹³⁾ 더욱이 MOCVD 제조 특성 상 화학적 성분의 선택이 자유로운 장점을 활용하면 다양한 종류의 원소에 대해 in-situ 도핑이 가능하며 보다 우수한 광촉매 특성을 구현할 것으로 기대된다.

Fig. 5. (a) XRD pattern and (b) high-resolution TEM lattice image of TiO_2 nanowires grown on Si(100) at 510°C .

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2(\text{dpm})_2$ 를 Ti 전구체로 사용하여 MOCVD법으로 비교적 저온인 510°C 에서 TiO_2 나노선이 성장됨을 보였다. 특히 Au와 같은 촉매금속 없이도 TiO_2 나노선을 성장할 수 있어 이종의 금속촉매에 의한 오염을 방지할 수 있는 장점이 있다. 이러한 TiO_2 나노선 성장은 V-S 법에 의해 제어되며 성장온도에 매우 민감하여 Ti 전구체의 완전분해온도 근처인 510°C 에서 성장할 시 가장 좋은 결과를 보였다. 성장된 나노선은 rutile 상이 우세하였으며 소량의 anatase 상이 혼재되어 있는 구조이었다. 또한 Au 및 Pt를 촉매금속을 사용하면 산화반응이 활성화되어 나노선의 성장이 촉진되는 결과를 얻었다. 더욱이

성장압력과 Ti 전구체 온도를 제어를 통해 나노선의 밀도를 더욱 증가시킬 수 있었다. 제조된 TiO_2 나노선은 다양한 광촉매 및 천이금속 등을 도핑할 시 스핀트로닉스 응용에도 효과적일 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2008-000-20756-0). 또한 중소기업청에서 지원하는 2010년도 산학연공동기술개발사업(No. 000413960110)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
2. D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam (1993).
3. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
4. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
5. D. Wang, D. Choi, Z. Yang, V. V. Viswanathan, Z. Nie, C. Wang, Y. Song, J. G. Zhang and J. Liu, *Chem. Mater.*, **20**, 3435 (2008).
6. Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao and Y. Tang, *Nano Lett.*, **2**, 717 (2002).
7. N. T. Q. Hoa and E. T. Kim, *Electrochem. Solid State Lett.*, **11**, K1 (2008).
8. J. H. Park, S. Kim and A. J. Bard, *Nano Lett.*, **6**, 24 (2006).
9. H. Okamoto, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, p.88, ASM International, Materials Park (2000).
10. J. M. Wu, H. C. Shih and W. T. Wu, *Nanotechnology*, **17**, 105 (2006).
11. Y. S. Cho, J. S. Heo, J. C. Kim and S. H. Moon, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C488 (2006).
12. S. Laursen and S. Linic, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 026101 (2006).
13. N. T. Q. Hoa, Z. Lee, S. H. Kang, V. Radmilovic and E. T. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 122508 (2008).