

## CVD법에 의해 제작된 광촉매 TiO<sub>2</sub>의 <112> 우선배향의 특성

강경태 · 진정근 · 강필규 · 노대호 · 변동진<sup>†</sup>

고려대학교 재료공학과

### The Characteristics of <112>-preferred Orientation for Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Fabricated by CVD

Kyoungtae Kang, Junggeun Jhin, Pilkyu Kang, Dae-ho Ro and Dongjin Byun<sup>†</sup>

Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul, Korea 136-701

(2003년 4월 16일 받음, 2003년 7월 9일 최종수정본 받음)

**Abstract** The characteristics of <112> orientation were studied for the TiO<sub>2</sub> thin films, which were prepared on the glass by CVD (chemical vapor deposition) at various substrate temperatures. It was confirmed that TiO<sub>2</sub> films exhibited <112>-preferred orientation in a specific temperature range. Although TiO<sub>2</sub> polycrystalline film grown deposited at relatively low temperature showed the growth of random directions, the <112>-preferred orientation was gradually developed with increasing deposition temperature. According to exhibit higher degree of <112>-preferred orientation, TiO<sub>2</sub> thin film showed porous surface morphology, well-developed columnar structure, and deeper voids resulted from non-aggregation of columns were observed. In addition, transmittance was enhanced. Therefore, the growth of TiO<sub>2</sub> with <112>-preferred orientation is suitable for glass coating because of predominance of photocatalytic efficiency and transmittance.

**Key words** TiO<sub>2</sub>, CVD, photocatalytic, preferred orientation

## 1. 서 론

박막 제조에 있어서, 특정 방향으로의 배향된 성장은 기계적, 전기적, 광학적 특성을 좌우하는 중요한 요소로서 작용한다.<sup>1-3)</sup> 일반적으로, 박막과 기판의 격자 부정합 혹은 세밀한 공정 조건의 조절 등이 결정질 기판 위에 증착된 박막의 preferential growth를 좌우하는 것으로 알려져 있다. 자외선에 의한 촉매 작용을 통해 대기 오염 물질인 VOC(휘발성유기화합물) 제거를 위해 사용되는 TiO<sub>2</sub>의 경우 <112> 방향으로 성장하게 되면 동일한 두께에서 최대의 광촉매 효율을 나타내는 것으로 보고되었다.<sup>4-9)</sup>

TiO<sub>2</sub> 광촉매의 제조 방법 중, 성장 속도가 빠르고 균일하며 밀착력이 좋은 막을 얻을 수 있는 점에서 CVD (chemical vapor deposition)법이 크게 각광 받고 있다. TiO<sub>2</sub> 반도체의 결정 구조는 rutile (tetragonal), anatase (tetragonal), 그리고 brookite (orthorhombic)가 있으며, 광촉매로 사용되는 것은 rutile과 anatase이며 이중 anatase가 광촉매 특성이 더 좋은 것으로 알려져 있다. 박막 증착 시 막 두께 증가에 따라 효율도 증가하나 임계값 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> TiO<sub>2</sub>를 일반 유리에 증착시킬 때, 고온에서 유

리 기판의 softening 현상으로 인한 광촉매 효율의 저하를 막기 위해 400°C 이하의 저온에서 증착하는 것이 적절하며,<sup>10)</sup> <112> 방향으로 우선배향된 TiO<sub>2</sub> 박막이 더 좋은 광촉매 효율을 보인다고 알려져 있다.<sup>8)</sup> 그러므로, 동일한 두께의 광촉매 박막에서 최대의 효율을 보이기 위해서는, <112> 우선배향된 TiO<sub>2</sub> 박막의 제작이 중요하다고 할 수 있다. 그러나, 광촉매 특성을 향상시키는 <112> 우선배향의 제작은 중요하지만, 배향 변화에 따른 기구는 매우 복잡하며, 다만 결정 배향이 성장 초기에 결정된다고 알려져 있다.<sup>11)</sup>

이에 따라, 본 실험은 증착 온도를 세밀하게 변화 시킴으로써, 증착 조건에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 <112> 우선배향의 특성을 연구하여, 광촉매 효율을 극대화시킬 수 있는 TiO<sub>2</sub> 박막 제작을 목적으로 하였다.

## 2. 실험 방법

TiO<sub>2</sub> 박막은 CVD법에 의해 제조되었다. 수직형 반응기를 사용하였으며, 반응기는 shower head 방식으로 반응 가스가 고르게 흘러 들어가도록 하였고, 반응기 벽은 냉각수를 흘려주었다. 또한 shower head와 기판 사이의 간격은 8 cm로 하였으며 반응 가스의 이송관을 약 55°C로 가열하여 반응 가스로 사용된 TTIP(Titanium tetraisopropoxide, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)가 관내에서 응축되는 것을 막

<sup>†</sup>E-Mail : dbyun@korea.ac.kr

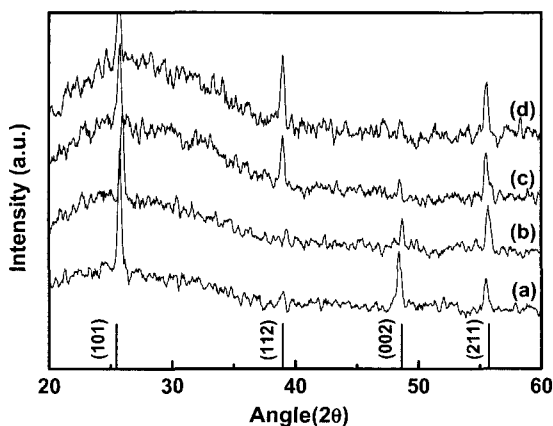
았다. TTIP는 40~50°C에서 기체 상태로 유지하였고, bubbling 가스인 Ar에 의해 반응기 내로 유입되며, 반응 가스의 유량 속도는 MFC(mass flow controller)를 사용하여 조절하였으며, TTIP의 flow rate는 carrier gas의 flow rate와 EPC(electric pressure controller)를 사용하여 조절하였다. 유리 기판(1×1 cm<sup>2</sup>)을 반응기 내에 넣고 진공 하에서 기판을 10°C/min의 속도로 증착 온도까지 가열한 후, 증착 온도에 도달하면 Ar(carrier gas)과 O<sub>2</sub>를 흘려주면서 반응 압력에서 1시간 동안 유지시킨 후 TTIP를 흘려주어 반응기 내의 증착 조건이 균일하도록 하였다.

CVD에 의해 저온 증착된 TiO<sub>2</sub> 박막이 anatase 다결정질 구조를 가지고 또한 우선배향됨을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 사용하였다. X-선 회절 분석은 40 kV, 30 mA의 CuK $\alpha$  radiation을 사용하여 분당 3°의 주사 속도로 20°~80°의 2 $\theta$  범위에서 행하였다. 증착된 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면과 단면을 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. UV-VISIBLE spectrometer를 사용하여 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과도를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

257°C~330°C의 온도 범위에서 증착된 TiO<sub>2</sub>의 XRD spectra를 Fig. 1에 나타내었고, 상기 온도 영역에서 증착된 모든 TiO<sub>2</sub> 박막이 anatase 구조임을 확인하였다. 증착 온도가 증가함에 따라 (002) peak 세기가 점점 줄어들다 330°C에서 완전히 사라진 것을 볼 수 있으며, 318°C 이상에서 (112) peak가 나타남을 알 수 있었다. 증착 온도에 따른 성장 방향의 변화에 대한 원인은 증착 속도에 대한 고찰과 함께 다루도록 하겠다.

각 온도 별로 증착된 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면과 단면의 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 단면 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 318°C 이하의 온도에서 나타난 lateral 성장은 318°C 이상의 온도에서는 더 이상 나타나지 않고 약간의 columnar 구조를 볼 수 있었다. 이는 Fig. 1의



**Fig. 1.** The XRD spectra of TiO<sub>2</sub> films deposited on soda-lime glass substrates at various temperatures : (a) 257°C, (b) 305°C, (c) 318°C, and (d) 330°C.

XRD spectra의 결과가 보여주듯이, 318°C 이상의 온도에서 (002) peak가 없어지고 (112) peak가 나타나 <002> 방향의 lateral 성장이 멈추고 <112> 방향의 columnar 성장이 시작되는 것으로 판단된다

318°C 이상에서 <112> 방향으로 성장이 시작됨을 Fig. 1에서 확인하였고, 354°C 이상의 온도 영역에서 성장된 TiO<sub>2</sub> 박막의 XRD spectra를 Fig. 3에 나타내었다. 412°C를 제외한 모든 시편에서 (112) peak가 관찰되었다. 증착 온도 증가에 따라 TiO<sub>2</sub> 박막의 성장이 <112> 방향으로 더욱 배향됨을 확인할 수 있었다. 412°C에서 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 XRD spectra에서 (112) peak 세기가 거의 확인할 수 없을 정도로 작아지고 단지 (101) peak만 확인되는 것으로 보아, <112> 방향으로의 성장은 Fig. 1과 Fig. 3에서 살펴본 바와 같이 (112) peak가 나타나는 318°C~390°C의 일정 온도 영역에서만 나타남을 알 수 있었다.

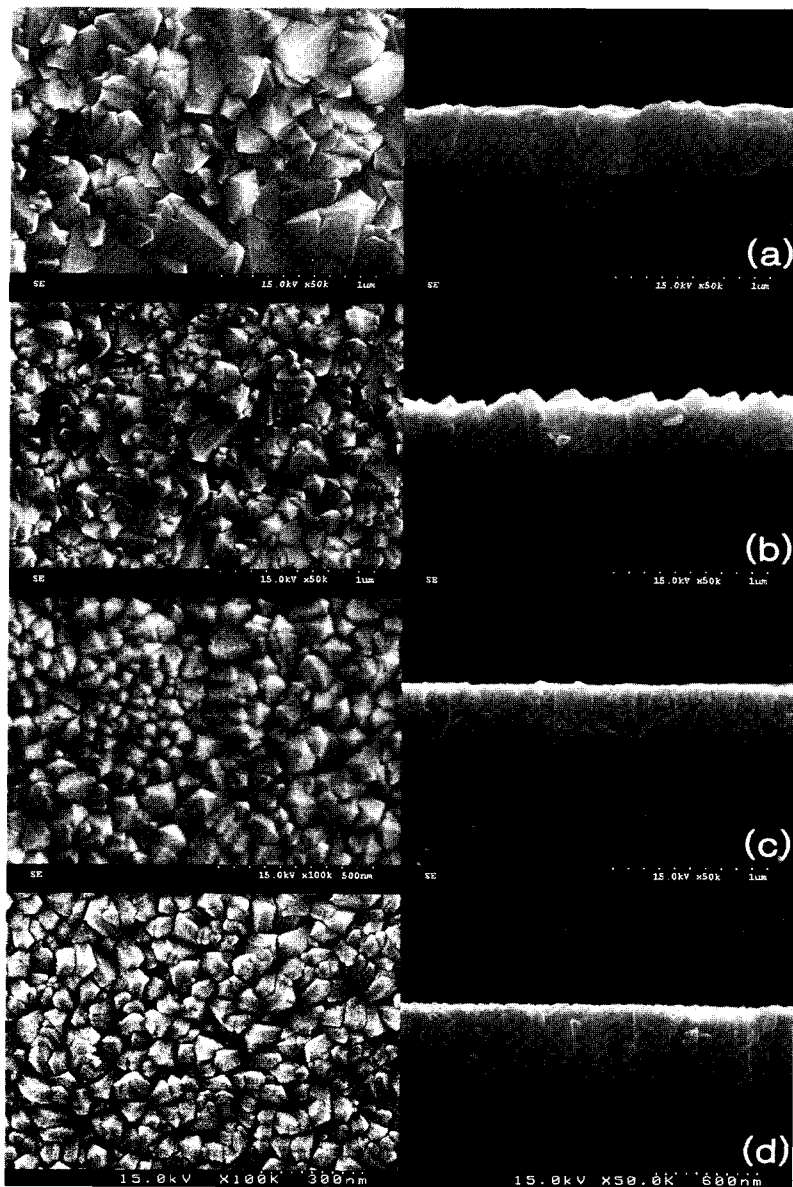
각각의 온도 구간에서의 시편에 대한 표면과 단면 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. (112) peak가 거의 나타나지 않는 412°C를 제외한 모든 시편에서 온도가 증가함에 따라 표면의 voids가 점차 증가함을 확인할 수 있고, 또한, 온도 증가에 따라 TiO<sub>2</sub> 박막이 더욱더 aggregation이 나타나지 않는 columnar 구조의 성장과 두께의 증가를 확인할 수 있었다. 이는 <112> 우선배향의 정도가 증가할수록 더욱 columnar 구조로 성장하려는 경향이 강해지는 것으로 판단된다.

일반적으로 결정의 표면에는 연속된 강한 결합의 사슬이 존재하며, 이러한 사슬을 Periodic Bond Chain(PBC)이라 한다.<sup>12)</sup> 두 개 이상의 PBC가 존재하는 면을 flat faces(f), 한 개 존재하는 면을 stepped faces(s), 그리고 존재하지 않으면 kinked faces(k)라고 명명한다. 보통 이러한 면들의 표면 에너지는  $E_k > E_s > E_f$ 의 관계가 있다. (101) 면 방향 성장 또한 columnar 구조를 확인할 수 있지만, (112) 면 방향 성장에 비해 박막의 두께가 작음을 Fig. 4. (d)에서 확인할 수 있다. PBC 이론에 따르면, 이는 s-face로 구성된 (112) 면이 높은 표면 에너지를 가지고 precursor의 흡착률이 빠른 반면, PBC가 2개 이상 존재하여 낮은 표면 에너지를 가지는 f-face로 구성된 (101)면은 precursor의 흡착률이 상대적으로 낮아 c축 방향의 성장 속도가 낮기 때문에 박막의 두께가 감소한 것으로 판단된다.

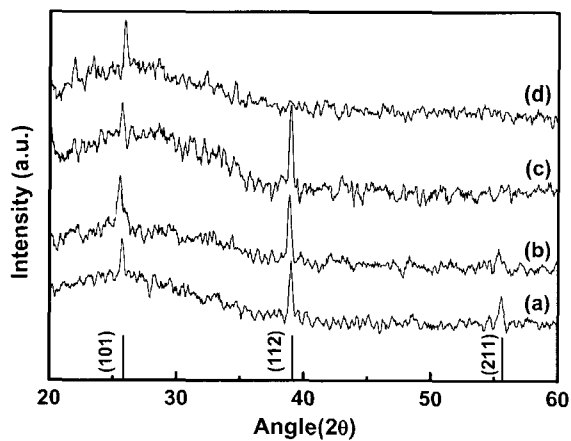
기판 온도에 따른 <112> 우선배향을 비교 하기 위해 Lotgering orientation factor(F)를 도입하였고, 이를 Fig. 5에 나타내었다. Lotgering orientation factor, F는 식 (1)과 같이 정의되었다.<sup>13)</sup>

$$F = (P - P_0)/(1 - P_0)$$

여기서 P와 P<sub>0</sub>는 각각 배향된 박막과 표준 시료의 모든 방향과 배향된 방향과의 peak 세기의 비이다. 318°C 이상에서 Lotgering orientation factor(F), F(112)가 점차



**Fig. 2.** Surface and cross-sectional SEM micrographs of the specimens shown in Fig. 1 were presented. Samples were deposited at: (a) 257°C, (b) 305°C, (c) 318°C, and (d) 330°C.



**Fig. 3.** The XRD spectra of  $\text{TiO}_2$  films deposited on soda-lime glass substrates at various temperatures : (a) 354°C, (b) 378°C, (c) 390°C, and (d) 412°C.

증가하여 390°C에서 최고 값을 나타내었다. 이는 390°C의 증착 온도에서  $\text{TiO}_2$  박막이 (112)면으로 가장 우선 배향하여 성장했음을 나타낸다.

다양한 온도에서 2시간 동안 증착된  $\text{TiO}_2$  박막의 증착 속도를 Fig. 6에 나타내었다. 온도 증가에 따라 증착 속도도 증가하며, 390°C에서 증착된  $\text{TiO}_2$  박막의 증착 속도가 가장 높음을 확인 할 수 있었다. 이는 Fig. 5에서 확인한, Lotgering orientation factor  $F(112)$ 와 동일한 결과를 나타내며, 우선배향과 증착 속도 사이에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

Tanaka et. al이 인용한 Holman과 Huegeld의 모델에 의하면 mass transfer가 속도 결정 단계인 경우, 성장 속도는 다결정질 박막의 grain tips에서 가장 빠르다고 하였다.<sup>14)</sup>

PBC 이론에 따라, growing tips를 이루는 먼들은

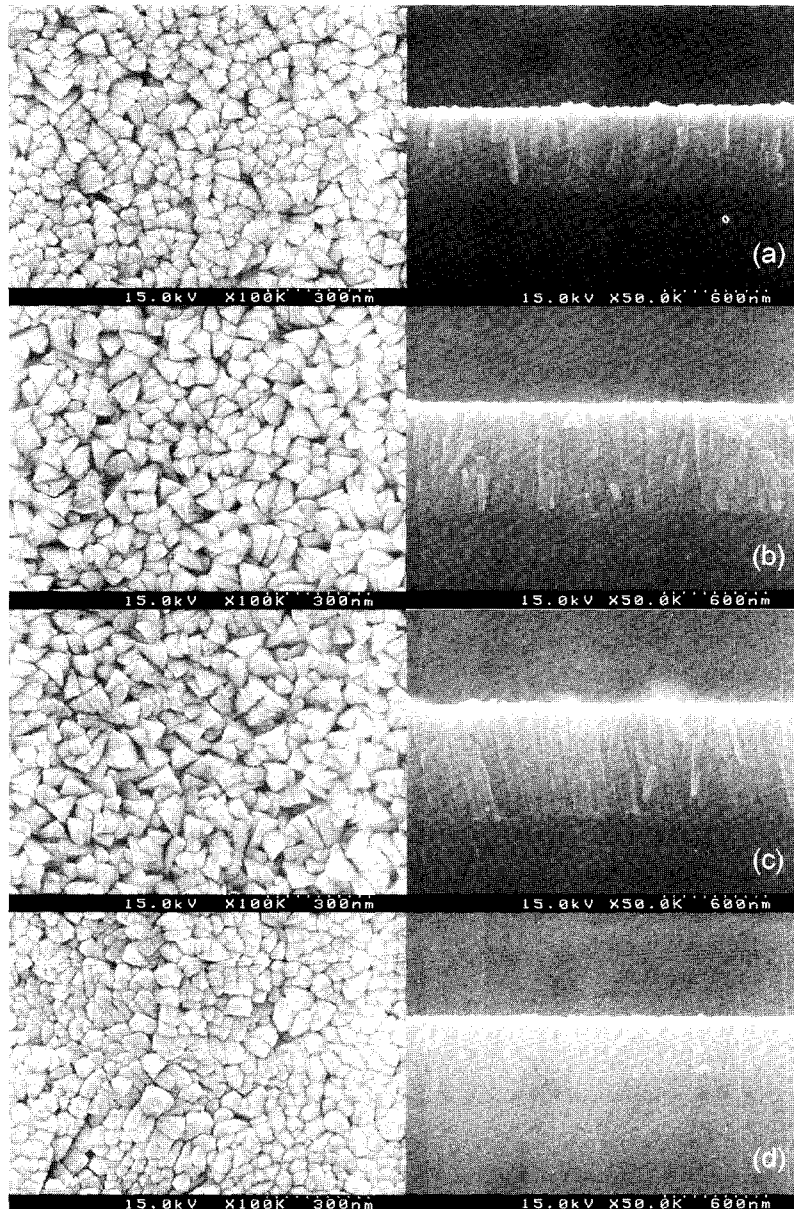


Fig. 4. Surface and cross-sectional SEM micrographs of the specimens shown in Fig. 3 were presented. Samples were deposited at: (a) 354°C, (b) 378°C, (c) 390°C, and (d) 412°C.

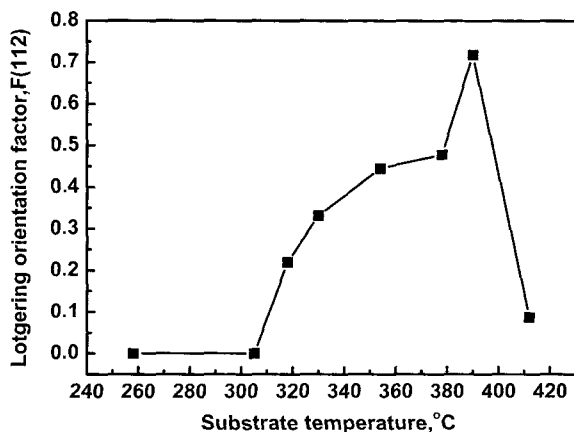


Fig. 5. Effects of the substrate temperature on orientation factor, F (112).

<112> 성장의 경우 {001}, {100}이며, {100}이 stepped face으로 표면 에너지가 매우 크다는 것을 고려할 때 precursor가 더 잘 흡착될 것을 예상할 수 있다. 또한 이것이 <112> 우선배향의 정도가 증가할수록 박막의 증착 속도를 증가시킨 원인으로 판단된다.

증착된 박막의 우선배향의 기구를 설명하는 주요 이론으로 Van Der Drift에 의해 주장된 evolutionary selection이 있다.<sup>15)</sup> 이는 성장 중에 우선배향은 초기 성장 시 형성된 임의의 방향성을 가지는 작은 결정들과의 생존경쟁의 결과라고 하며, 기판에 수직으로 성장 속도가 빠른 결정면이 다른 낮은 성장 속도의 결정면의 생존확률보다 높으며 다른 결정면은 분히거나 사라진다는 이론이다. Fig. 1과 Fig. 3에서 확인할 수 있었던, 증착 온도에 따라 (002)면 방향 성장이 사라지고 (112)면 방향의 성장이 다

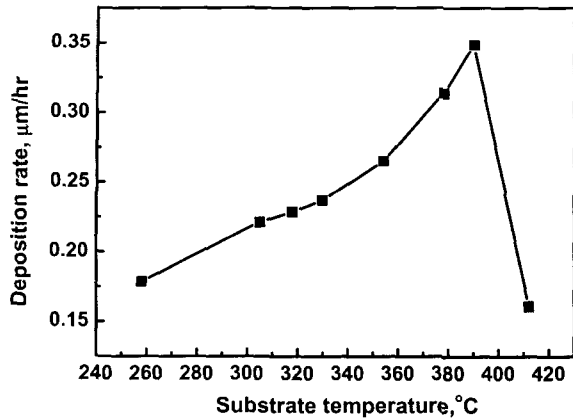


Fig. 6. Effects of the substrate temperature on the deposition rate of the TiO<sub>2</sub> film.

른 방향의 성장과는 달리 두드러지게 나타나는 것은 evolutionary selection으로 설명 할 수 있다. 앞서 고찰한 증착 속도의 증가 이유인 (112)면이 높은 표면 에너지를 가지고 precursor와의 흡착률이 높아 수직 성장 속도가 빠르기 때문이라는 내용과 관련시켰을 때, 수직 성장 속도가 빠른 (112)면 방향의 성장이 다른 결정면이 묻히거나 사라지게 하는 원인이라고 사려된다.

TiO<sub>2</sub> 박막의 입자들이 random 방향으로의 성장으로 인해 서로 만나게 되어 voids를 상쇄시키는 것을, Fig. 2의 318°C 이하에서 증착된 TiO<sub>2</sub> 박막의 SEM micrograph를 통하여 확인 할 수 있었다. 그러나, 330°C 이상에서 <112> 방향으로 우선배향의 정도가 강해질수록 다른 입자들과 만나지 않고 column 간의 aggregation이 일어나지 않기 때문에 더 많은 voids를 형성하는 것을 Fig. 2와 Fig. 4의 SEM 사진을 통하여 알 수 있었다. 그 이유는 <112> 우선배향의 columnar 구조가 deeper voids를 형성하기 위한 더 높은 확률을 가지고 있다고 보고한 Weinberger와 Garber의 결과와 잘 일치한다.<sup>16)</sup> 비록 voids의 깊이를 측정할 수는 없지만, 우선배향에 따른 columnar 구조가 더 깊은 voids를 만들어 내고 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면적을 증가시켜 광촉매 효율을 확실하게 증가시킬 것으로 예상된다.

UV-VISIBLE spectrometer를 사용하여 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과도를 조사하였다. TiO<sub>2</sub> 박막을 유리 기판에 증착시켜 광촉매로 응용하기 위해서는, 일정 두께에서 최대한의 광촉매 효율을 나타내야 하고, 또한, 유리 기판의 투명성을 유지 하여야 한다. 258°C, 330°C, 390°C의 기판 온도에서 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과도를 조사하기 위해 UV-VISIBLE spectrometer를 사용하여 측정된 transmittance spectra를 Fig. 7에 나타내었다. 약 600 nm에서 390°C에서 증착시킨 시편의 최대 투과도가 유리 기판의 투과도와 가장 근접함을 확인할 수 있었다. <112> 우선배향이 증가하는 온도에 따라 투과도의 증가의 원인에 대하여 고찰해 보았다. 앞서 SEM 사진에서 <112> 방향으로 우선배향될수록 표면이 많은 voids를 가진

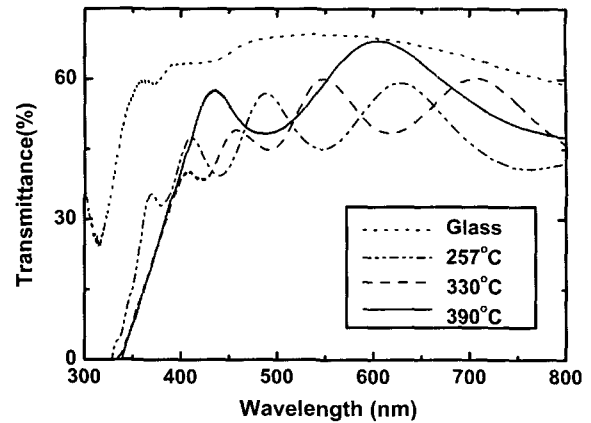


Fig. 7. Transmittance spectra of the TiO<sub>2</sub> films.

columnar 구조로 성장함을 확인 하였다. 이러한 voids는 빛이 통과할 확률을 구조적으로 증가시켜 광 투과도를 더욱 향상시킨 것으로 보고되어 있다.<sup>17)</sup> 이를 통해 <112> 방향으로 우선배향될수록 투과도가 증가되며 투명성이 유리 기판과 가장 일치하여 유리 코팅에 가장 적합하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

CVD 방법을 사용하여 유리 기판 위에 세밀한 온도 영역에서 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 <112> 배향성의 변화를 조사하였다. TiO<sub>2</sub> 박막의 <112> 배향은 318°C~390°C의 일정 온도 영역에서 나타났으며, 증착 온도가 증가함에 따라 <112> 우선배향의 정도가 높아졌으며, 390°C에서 최대치를 나타내었다. XRD spectra에서 확인 하였듯이 318°C 이상의 온도에서 (002) peak가 사라지고 (112) peak가 점점 배향됨에 따라 이하의 온도에서 보였던 lateral 성장과는 달리 columnar 구조가 명확하게 형성되고, 증착 온도의 증가에 따라 column간의 aggregation도 생기지 않아 많은 voids가 형성되는 것을 예상할 수 있었다. F(112)가 최대를 나타낸 390°C에서 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막은 유리 기판의 투과도와 유사한 값을 가짐으로써 유리 코팅용 광촉매의 응용 면에서도 적합함을 확인하였다.

결과적으로, <112> 배향의 TiO<sub>2</sub> 박막은 일정한 온도 범위 안에서 온도 증가에 따라 <112> 우선배향의 정도가 강해지는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음 (KRF-2001-041-E00445).

#### 참 고 문 헌

1. H. Shibata, M. Murota and K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 4479 (1993).

2. S. Veprek, *Thin Solid Films*, **130**, 135 (1985).
3. E. Hecht, *Optics*, Addison-Wesley, (1987).
4. R. M. Alberici and W. F. Jardim, *Appl. Catal. B: Environ.*, **14**, 55 (1997).
5. D. Haneman, *Surf. Sci.*, **86**, 462 (1979).
6. Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda and K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A*, **106**, 51 (1997).
7. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, *Nature*, **388**, 431 (1997).
8. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura and M. Shimohigoshi, *Adv. Mater.*, **10**, 135 (1998).
9. D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. K. Lee and D. Park, *J. of Hazardous Materials*, **73**, 199 (2000).
10. Y. Paz, A. Heller, *J. Mater. Res.*, **12**, 2759 (1997).
11. B. Kim, D. Byun, J.-K. Lee and D. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 222 (2002).
12. F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113 (1959).
13. P. Hartman, *Crystal Growth*, North-Holland, Amsterdam, (1973).
14. N. Tanaka, S. Ohshio and H. Saitoh, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 551 (1997).
15. A. van der Drift, *Philips Res. Rep.*, **22**, 267 (1967).
16. B.R. Weibberger and R.B. Garber, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2409 (1995).
17. L. J. Meng and M. P. Dos Santos, *Thin Solid Films*, **226**, 22 (1993).