Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 23, No. 8, pp. 655-659, August 2010
DOI: 10.4313/JKEM.2010.23.8.655

양극산화에 의한 나노다공성 TiO_2 박막 생성

윤여준[1], 김도홍[2], 장호원[2,a]
[1] 서울과학고등학교
[2] 한국과학기술연구원 전자재료센터

Formation of Nanoporous TiO_2 Thin Films on Si by Anodic Oxidation

Yeo-Jun Yoon[1], Do Hong Kim[2], and Ho Won Jang[2,a]
[1] Seoul Science High School, Seoul 110-530, Korea
[2] Electronic Materials Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received June 18, 2010; Revised July 9, 2010; Accepted July 23, 2010)

Abstract: Nanoporous titanium dioxide (TiO_2) is very attractive material for various applications due to the high surface to volume ratio. In this study, we have fabricated nanoporous TiO_2 thin films on Si by anodic oxidation. 500-nm-thick titanium (Ti) films were deposited on Si by using electron beam evaporation. Nanoporous structures in the Ti films were obtained by anodic oxidization using ethylene glycol electrolytes containing 0.3 wt% NH_4F and 2 vol% H_2O under an applied bias of 5 V. The diameter of nanopores in the Ti films linearly increased with anodization time and the whole Ti layer could become nanoporous after anodizing for 3 hours, resulting in vertically aligned nanotubes with the length of 200~300 nm and the diameter of 50~80 nm. Upon annealing at 600℃ in air, the anodized Ti films were fully crystallized to TiO_2 of rutile and anatase phases. We believe that our method to fabricate nanoporous TiO_2 films on Si is promising for applications to thin-film gas sensors and thin-film photovoltaics.

Keywords: TiO_2, Anodic oxidation, Nanotube, Nanoporous

1. 서 론

TiO_2는 염료감응태양전지 [1], 광촉매 [2], 무반사 코팅 [3], 리튬 이차전지 [4], 가스센서 [5] 등 다양한 분야에서 활용되고 있는 물질로서 활용분야에 맞게 재료의 특성을 향상시키고자 하는 연구가 매우 활발히 진행중이다. 특히 나노구조 또는 다공성 구조의 TiO_2를 형성하고자 하는 연구가 최근 큰 관심을 끌고 있다. 나노구조의 TiO_2는 높은 표면적/부피 비를 가지고 있기 때문에 적용된 소자의 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 일예로 가스 센서의 경우, 평면 형태의 이차원 TiO_2 박막에 비해 넓은 표면적을 지닌 3차원 형태의 나노구조 TiO_2 박막은 보다 큰 가스 감응도와 감지 분해능을 가지는 것으로 알려져 있다. 한편 나노선, 나노기둥, 나노리본, 나노튜브, 나노구형체 등의 여러 가지 형태의 TiO_2 나노구조 중에서 표면적/부피 비가 상대적으로 크면서도 개별 구조의 정렬도가 가장 우수한 것이 TiO_2 나노튜브이다.

1999년 Zwilling [6] 등은 불소함유 전해질을 이용한 Ti 양극산화에 대하여 처음으로 보고하였다. 이후 Gong [7] 등은 HF 전해질을 이용한 Ti 양극산화를 통해 균일한 TiO_2 나노튜브 어레이를 획득하는데 성공하였고, 전해질의 pH와 농도를 변화시킴으로써 최대 6.4 mm 길이의 나노튜브를 얻을 수 있었다. 또한 Macak [8] 등은 0.5 wt% NH4F가 함유된 글리세롤 전해질을 이용하여 매우 매끄러운 표면을 가진 나노

a. Corresponding author; hwjang@kist.re.kr

튜브 어레이의 형성을 보고하였다. 이러한 보고들은 포함한 TiO_2 나노튜브 형성에 대한 거의 대부분의 연구는 0.05~1 mm 두께의 순수 Ti 포일을 이용한 양극산화에 관한 것이었다. 때문에 양극산화에 의한 TiO_2 나노튜브 어레이는 항상 Ti 포일 상부에 형성되어 있어서, 소자에 이용하기 위해서는 나노튜브 어레이 부분을 Ti 포일에서 분리해 내는 공정이 필요하다. 이때 대면적의 TiO_2 나노튜브 어레이를 깨짐 없이 분리해 내는 것이 어려울 뿐만 아니라, 소자 제작을 위해 분리된 Ti 포일을 Si과 같은 기판에 다시 접합시켜야 하는 공정이 추가적으로 요구된다. 게다가 이러한 분리 및 접합 공정의 특성상 대면적 반도체 웨이퍼 공정에 적용하기가 힘들다는 취약점이 있다.

본 연구에서는 이렇게 기존의 Ti 포일을 이용한 양극산화법이 Si 반도체 공정과의 호환성이 없다는 단점을 극복하고자, Si 기판 위에 전자선 증착법 (electron-beam evaporation)을 통해 Ti 박막을 증착하고 양극산화를 통해 다공성 구조의 TiO_2 박막을 직접적으로 형성하였다. 0.3 wt% NH_4F와 0.2 vol% H_2O가 함유된 에틸렌 글리콜 (ethylene glycol) 전해질을 이용한 양극산화 시간과 후열처리 온도를 적절히 조절함으로써 균일한 기공 크기와 박막 전체가 나노튜브 형태의 다공성 나노구조 TiO_2 다결정 박막을 얻을 수 있었다.

2. 실험 방법

2.1 Ti 박막의 증착

본 연구에서 사용된 Ti 박막 시편은 SiO_2가 300 nm의 두께로 형성된 Si 웨이퍼 위에 Ti 박막이 증착된 시편이다. Ti의 증착을 위해 Si 기판을 1 cm × 1 cm의 크기로 자른 다음, 초음파 세척기 (ultrasonicator) 내에서 trichloroethylene, acetone, ethylene, deionized water 순서로 시편을 각각 5분씩 세척하였다. 세척된 시편은 전자선 증착기에 장착되었으며 고순도 Ti tablet (99.9%, Junsei, Japan)이 전자선 증착 source로 이용되었다. Ti 증착 시 진공 압력은 3×10^{-6} torr였으며, Ti 박막과 Si 기판과의 접합력 향상을 위해 시편의 온도는 500℃로 유지되었다. Ti 증착 속도는 1 Å/sec 이었으며, 박막의 총 두께는 500 nm이였다.

2.2 Ti 박막의 양극산화

양극산화를 위해 전해질로 에틸렌 글리콜 (99.5%, Junsei, Japan)에 0.3 wt%의 NH_4F (97%, Junsei, Japan)와 2 vol%의 H_2O를 녹인 용액을 준비하였다. 고체상태의 NH_4F를 용해시키기 위하여 용액을 1시간동안 충분히 저어준 후 양극산화를 진행하였다. 음극으로는 1 cm×5 cm 크기의 두께 0.1 mm인 백금판을 사용하였고, 양극에 전자선으로 증착된 500 nm 두께로 증착된 Ti 시편을 위치시켰다. 백금전극과 Ti 시편과의 거리는 2 cm로 고정하였고, 양극산화를 위해 DC 전력공급기를 사용하여 두 전극 사이에 5 V의 정전압이 유지되도록 하였다. 또한 상온에서 양극산화를 실시하였다. 그림 1은 본 연구에서 이용된 양극산화법의 모식도이다. 양극산화가 끝난 후, 증류수를 이용하여 시편의 표면을 세척하였다. 양극산화된 시편의 표면과 단면 형상 관찰을 위해 주사현미경 (scanning electron microscope, SEM)을 이용하였다. 또 양극산화된 시편의 결정성을 분석하기 위해 x-선 회절법 (x-ray diffraction, XRD)을 이용하였으며, 후열처리 온도에 따른 박막의 결정성 변화를 관찰하였다.

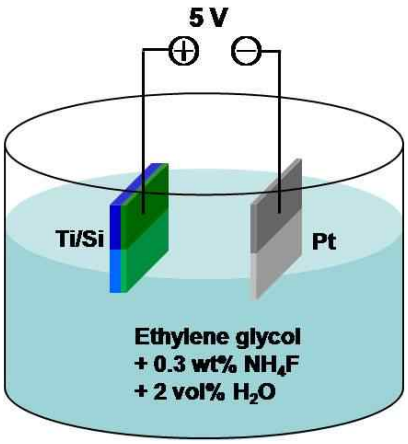

Fig. 1. Schematic of the anodization of Ti films.

3. 결과 및 고찰

상온에서 증착된 Ti 박막은 기판과의 접합력 약해 에틸렌 글리콜 전해질에서 쉽게 기판에서 벗겨져 버리는 것이 관찰되었다. 하지만 500℃에서 증착된 Ti 박막은 기판과의 접합력이 우수하고 상대적으로 고밀도로 존재하여 양극산화 중에 전해질 내에서 기판으로부터 분리되거나 떨어져 나가는 현상이 없었다. 또한 다공성 박막의 성장 조건은 인가전압과 전해질의 농도에 밀접한 관련이 있다. 500 nm의 두께로 증착된

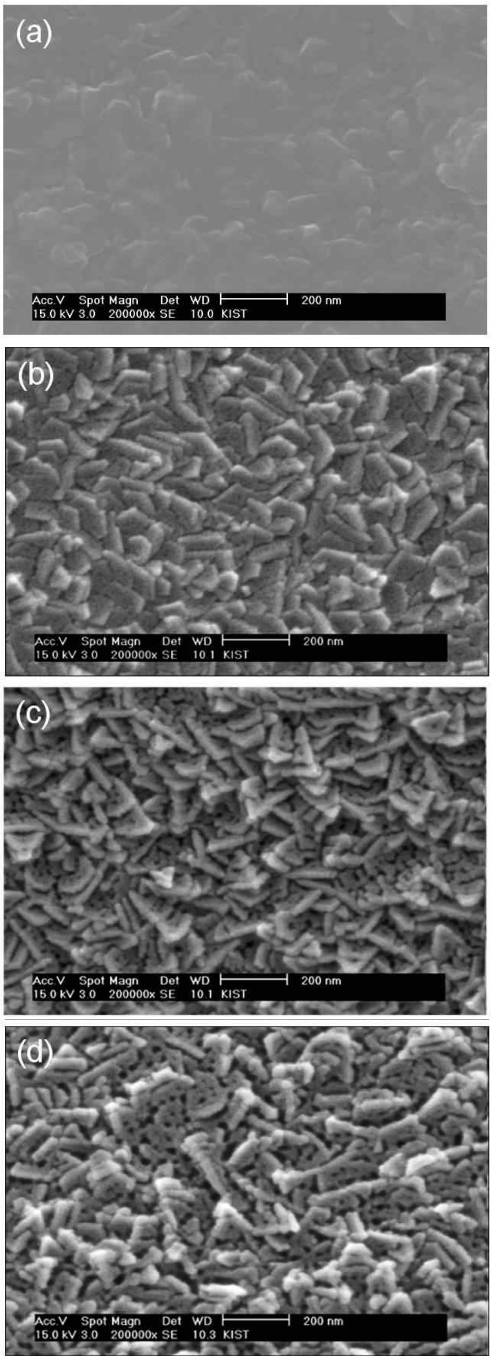

Fig. 2. Plain-view SEM images of Ti thin films (a) before and (b) after anodization for (b) 15 min, (c) 1 h, and (d) 3 h.

Ti막을 5 V로 양극산화 시킬 때 기공의 길의 뿐만 아니라 남아 있는 금속막 부분의 제거에도 적합하였다. 이는 막의 두께가 얇기 때문에 높은 인가전압에서는 전

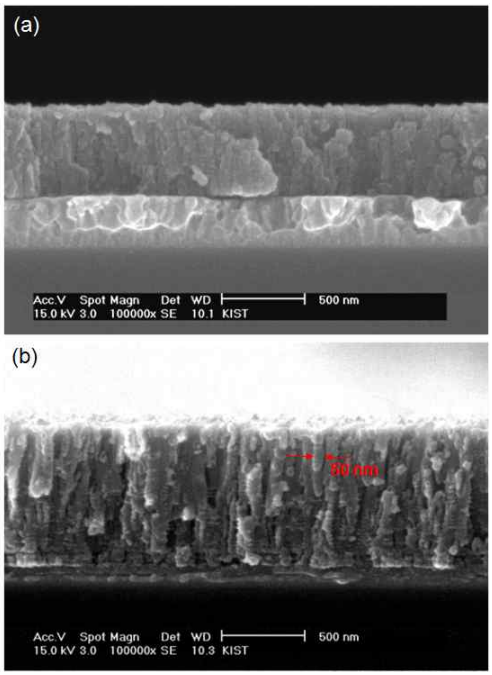

Fig. 3. Cross-sectional SEM images of anodized Ti films for (a) 1 h and (d) 3 h.

해질과 금속의 접촉부분이 빨리 식각되어 기판과의 박리가 일어나기 때문이라고 생각된다.

그림 2는 500℃에서 증착된 Ti 박막과 동일한 TiO_2 박막을 15분, 1시간, 3시간동안 양극산화 진행 후에 박막의 표면 형상을 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 증착된 박막과 양극산화된 박막을 비교했을 때 몇 가지 뚜렷한 변화가 관찰된다. 가장 먼저 양극산화 시간이 길어질수록 박막의 표면이 거칠어지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 박막의 표면이 NH_4F용액에 의해 식각되면서 etch pits이 형성됨을 의미한다. 양극산화에서 생성되는 이러한 etch pits 중에서도 그 크기가 큰 것들은 그 주위에 상대적으로 큰 전계가 형성되어 시간이 지남에 따라 큰 공극으로 발전하게 되고 최종적으로 튜브 형태의 기공을 형성하게 되는 것을 알려져 있다. 둘째로, 양극산화가 점차 진행됨에 따라 Ti 박막의 결정립 형태가 보다 선명히 나타난다. 증착된 시편에서는 상대적으로 표면이 매끄러워 Ti 결정립의 형태가 잘 드러나지 않는 반면에, 1시간 양극산화 이후 삼각형 형태의 Ti 결정립이 잘 관찰된다. 이것을 통해 전자선 증착에 의해 형성된 Ti 박막이 다결정성임을 알 수 있다. 셋째로, 양극산화 시간이 길어짐에 따라 박막 표면의 기공 크

기가 증가됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 Gong [7] 등의 보고와 일치하는 것으로서 양극산화가 진행되면서 형성되는 표면산화막이 점차 다공성으로 변화되고 최종적으로는 이러한 표면산화막이 완벽히 제거되면서 그 아래쪽에 나노튜브 형태의 어레이가 형성되어 존재함을 암시한다.

그림 3은 양극산화된 Ti 박막의 단면을 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 1시간 양극산화된 박막에서는 완전히 구분된 두 층이 관찰된다. 상부에 상대적으로 다공성인 층과 하부에 상대적으로 고밀도 층이 존재한다는 것은 양극산화가 위쪽에서 아래쪽으로 진행됨을 알려준다. 또한 수직방향의 주상구조가 상부층에서 일부 관찰되기는 하지만, 1시간은 주어진 양극산화 조건에서 전체 Ti 박막을 변화시키기에 짧은 시간임을 알 수 있다. 이와는 반대로 3시간 양극산화된 박막에서는 전체적으로 균일하게 나노주상구조의 다공성으로 변화된 형상이 관찰된다. 기존에 보고된 순수한 단결정 Ti 포일을 이용한 양극산화에서는 나노튜브의 길이가 박막전체에 균일하게 분포하는데 비해 본 연구에서는 수직하게 형성된 나노주상의 길이가 200~300 nm 정도로 박막의 두께보다 짧다. 이것은 본 연구에서는 이용된 Ti 박막이 다결정성이라는 것에서 기인한 것으로 사료된다. 즉, 결정립 사이에 존재하는 결정경계면 (grain boundary)의 존재로 인해 나노튜브의 성장이 방해를 받게 되어 박막 두께 동일한길이의 나노튜브 형성이 어려웠다. 또한 양극산화 공정 시 용액 농도, 인가 전압, 양극 산화 시간 등이 나노튜브를 형성하도록 최적화 되지 않았기 때문이다.

그림 3(b)의 단면 사진에서 3시간 양극산화된 Ti 박막 내에 직경이 50~80 nm이면서 길이가 200~300 nm인 나노주상 형태의 다공성 구조가 형성되었음을 알 수 있다. 단면사진을 보다 더 자세히 관찰하면 표면에 고밀도의 산화막이 ~50 nm 두께로 존재함이 확인된다. 이러한 표면산화막을 제거하고 그 밑에 존재하는 나노튜브 어레이의 존재 유무를 확인하기 위해서 Ar 이온빔 에칭을 통해 표면산화막을 제거하고 주사전자현미경을 통해 표면 형상을 다시 관찰하였다. 그림 4는 Ar 이온빔 에칭을 통해 일부 표면산화막이 제거된 양극산화 Ti 박막의 표면 형상을 보여준다. 표면산화막이 제거된 영역에서 벌집 형태의 기공이 존재함을 알 수 있다. 이 결과는 그림 3(b)에서 관찰된 나노주상이 속이 비어있는 나노튜브임을 보여주는 증거이다. 더욱이 그림 4에서 관찰된 나노기공의 직경과 그림 3(b)에서 관찰된 나노주상의 직경이 정확히 일치함을 알 수 있다.

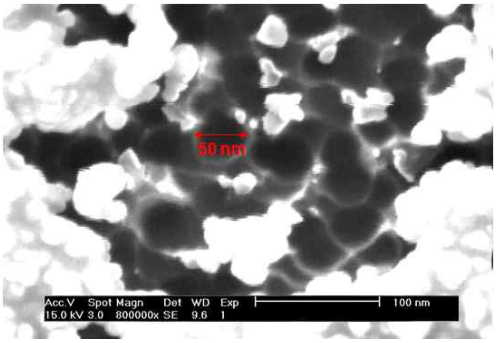

Fig. 4. Plain-view SEM image of the anodized Ti film for 3 h after the removal of surface oxide layer by Ar ion beam etching for 2 min.

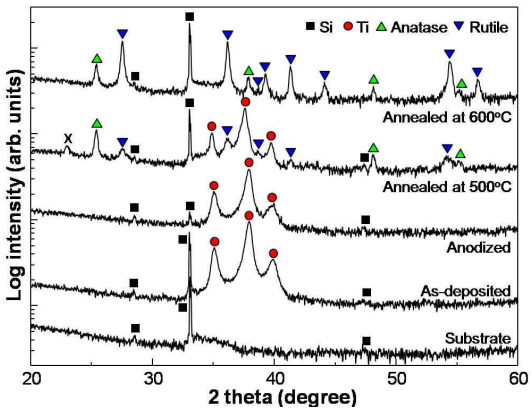

Fig. 5. Out-of-plane θ-2θ XRD patterns of Si substrate, Ti thin film, anodized Ti film, anodized films after annealed at 500℃ and 600℃.

기존의 Ti 포일을 이용한 양극산화에서는 포일의 두께가 매우 두껍기 때문에 시간을 늘릴수록 보다 긴 나노튜브를 얻을 수 있었다. 하지만 본 연구에서는 양극산화 시간을 3시간 이상으로 증가시켰을 때에는 추가적인 박막의 산화가 이루어지지 않고 대신에 산화된 박막의 용해가 급격히 진행되어 나노튜브가 붕괴되고 결국에는 박막이 모두 용해되는 것을 발견하였다. 이러한 결과는 Ti 박막의 양극산화에서 시간 조절이 매우 중요함을 알려 준다.

양극산화와 후열처리에 따른 Ti 박막의 결정성 변화를 알아보기 위해 box furnace에서 air 분위기, 승온온도 1℃로 2시간동안 후열처리를 하였고 그림 5에서와 같이 out-of-planeθ-2θ X-선 회절 패턴을 분석하였다. 전자선 증착된 Ti 박막에서 (100), (002), (101)

3가지 main peak이 관측됨은 박막이 다결정 형태로 존재함을 의미한다. 그림 2에서 Ti 박막의 결정립이 삼각형 형태로 존재하는 것은 Ti 박막의 결정구조가 hexagonal인 것과 깊은 관련성이 있다. 양극산화 후 Ti의 peak 크기가 감소하는데 이는 크게 두 가지로 사실에서 기인한다. 먼저 양극산화를 통해 기공이 형성되면서 박막 내에서 Ti가 차지하는 부피가 감소했다는 것이고 둘째는 Ti가 TiO_2로 산화되어 또한 Ti의 부피가 감소했다는 것이다. 이 때 양극산화된 박막으로부터 TiO_2 peak이 관찰되지 않은 것은 TiO_2가 비결정질 (amorphous) 형태로 존재하기 때문이다 [9]. 500℃ 열처리 후 박막이 일부 산화되어 두 가지 대표적인 TiO_2 결정상인 금홍석 (rutile)과 예추석 (anatase) 두 상이 동시에 형성됨을 알 수 있다. 보다 높은 온도인 600℃에서 양극산화된 박막을 열처리 한 결과 Ti peak이 완전히 제거되고 두 TiO_2 결정상으로만 이루어진 Ti 산화물 박막이 형성됨을 알 수 있다. 또한 후열처리 후 나노튜브가 비정질에서 다결정질로 바뀜에 따라 매끄러운 튜브면이 거칠게 변화되었지만, 나노튜브의 기공 채널은 여전히 존재함을 관찰하였다.

본 연구를 통해 획득된 나노튜브 형태의 다공성 TiO_2 박막은 평면 형태의 이차원구조 박막에 비해 훨씬 더 큰 표면적/부피 비를 가질 것이 확실하다. 본 연구에서 제안한 다공성 나노튜브 TiO_2 박막 제작 기술은 Ti 포일을 이용한 양극산화법에 비해 소자로의 적용이 매우 용이하다는 장점이 있다. 따라서 향후 본 연구의 다공성 TiO_2 박막 제조 공정을 이용한 가스센서, 염료감응태양전지 및 리튬이차전지의 개발이 기대된다.

4. 결 론

다공성의 나노구조 TiO_2 박막은 높은 표면적/부피 비로 인해 여러 분야에서 널리 이용되는 물질이다. 본 연구에서는 양극산화를 이용하여 Si 기판 위에 나노다공성 TiO_2 박막을 형성하였다. 500 nm 두께의 Ti 박막을 전자선 증착법으로 Si 기판 위에 증착한 후, 3 wt% NH_4F와 2 vol% H_2O 가 함유된 에틸렌 글리콜 전해질을 이용하여 5 V의 인가전압에서 양극산화를 진행하였다. 3 시간 양극산화 후 Ti 박막은 직경이 50~80 nm이고 길이가 200~300 nm인 나노튜브 기공이 수직으로 배열된 다공성 박막으로 변화하였다. 600℃ 후열처리를 통해 양극산화된 다공성 박막은 금홍석과 예추석으로 구성된 TiO_2 박막으로 결정화되었다. 본 연구에서 제안된 다공성 TiO_2 박막 제조 기술은 향후 박막 가스 센서, 박막 태양전지, 리튬이차전지 등의 소자에 적용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

[1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
[2] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science* **293**, 269 (2001).
[3] J. Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S. Y. Lin, W. Liu, and J. A. Smart, *Nat. Photon.* **1**, 176 (2007).
[4] S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **142**, L142 (1995).
[5] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, and F. Lévy, *Sens. Actuators, B* **26**, 71 (1995).
[6] V. Zwilling, M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta* **45**, 921 (1991).
[7] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, and E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **16**, 3331 (2001).
[8] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7463 (2005).
[9] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. A. Grimes, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* **90**, 2011 (2006).