

제 3 차 년 도  
최 종 보 고 서

GOVP1199222092

태양에너지를 이용한 수소생산 공정에  
대한 연구 (Ⅲ)

An Electrochemical Study to Hydrogen Production  
by Using Solar Energy (Ⅲ)

연구기관  
한국과학기술원

과 학 기 술 처

## 제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “태양에너지를 이용한 수소생산 공정에 대한연구”의 최종보고서로 제출합니다.

1992 년 7 월 21 일

연구기관명 : 한국과학기술원

총괄연구책임자 : 변 수 일 (재료공학과 교수)

연구원 : 윤 영 기 (재료공학과 박사과정)

양 태 현 (재료공학과 박사과정)

박 진 우 (재료공학과 석사과정)

여 백

## 요 약 문

본 연구의 목적은 플라즈마 화학증착법으로  $TiO_2$  를 증착하여 박막의 광전기화학적 및 반도체성질을 규명하는 것이다. 이를 위하여 플라즈마 화학 증착법으로 증착된  $TiO_2$  박막의 반도체 성질 변화와 반도체전극과 전해질계 면사이에서의 수소의 영향을 광전류와 임피던스 측정을 통하여 알아보았다.

$TiO_2$  박막은 플라즈마화학증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 으로 형성하였다.  $TiO_2$  박막의 두께와 굴절률은 ellipsometer를 사용하여 측정하였고, 결정화 정도를 조사하기 위하여 TEM(JEOL Model 200EX) 을 이용하여 전자회절패턴을 얻었다.

$TiO_2$  박막의 전기화학적 성질을 측정하기위해 0.1M NaOH 용액에서 임피던스를 측정하였다. 이때 인가전위는  $-1 V_{SCE}$  에서  $1 V_{SCE}$  까지 변화시켰으며 교류전압의 진폭은 5mV, 측정주파수를 0.1 - 100000 Hz 범위에서 변화시키며 수행하였다. 광전류는 mercury lamp 와 monochromator 를 사용하여 측정하였다.

플라즈마화학증착법으로 증착한  $TiO_2$  박막은 다결정이었다. 증착온도가 올라감에 따라 박막의 굴절률은 증가하였다. 임피던스 해석으로부터 증착온도가  $150^{\circ}C$ ,  $250^{\circ}C$ ,  $350^{\circ}C$  일때 각각의 도우너 농도는  $2.8 \times 10^{17}cm^{-3}$ ,  $3.6 \times 10^{16}cm^{-3}$ ,  $3.8 \times 10^{18}cm^{-3}$  이었고, real permittivity 와 imaginary permittivity 는 감소하였다.

증착시간이 1200s, 2400s, 3600s 일 때 TiO<sub>2</sub> 의 도우너 농도는 각각  $4.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이었다. Real permittivity 와 imaginary permittivity 는 시간 증가에따라 감소하였다.

TiO<sub>2</sub> 박막의 도우너 농도가  $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  에서  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  으로 증가함에따라 광전류는 증가하여 도우너 농도가  $3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  에서 광전류가 최대치를 보이며 그 이상의 도우너 농도에서 광전류는 감소하였다.

TiO<sub>2</sub> 박막의 광전류는 도우너 농도에 의해 크게 영향을 받으며, 도우너 농도는 증착온도에 의해 결정된다는 사실로부터 TiO<sub>2</sub> 박막의 광전류 거동을 지배하는 인자는 증착온도임을 알 수 있었다.

본 연구의 결과로부터 다음과 같은 논문이 발표되었다.

1. E.-J. Lee and S.-I. Pyun, "Analysis of Nonlinear Mott-Schottky Plots Obtained from Anodically Passivating Amorphous and Polycrystalline TiO<sub>2</sub> films." J. Appl. Electrochem., 22(1992) 156/60.

2. Y.-G. Yoon and S.-I. Pyun, "Photoelectrochemical Properties of TiO<sub>2</sub> Passivating Films." , manuscript in preparation for publication in a journal.

3. T.-H. Yang, S.-I. Pyun, and Y.-G. Yoon, "Impedance Analysis of TiO<sub>2</sub> films deposited by PECVD Method." , manuscript in preparation for publication in a journal.

여 백

여 백

## SUMMARY

The purpose of this study is to investigate the photoelectrochemical and semiconductive properties of the TiO<sub>2</sub> film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method. For this purpose, variation of semiconductive properties of PECVD TiO<sub>2</sub> films and role of hydrogen in semiconductor electrode/electrolyte interface were investigated by photocurrent measurement and ac impedance spectroscopy.

TiO<sub>2</sub> films were deposited by using PECVD method. The thickness and refractive index of TiO<sub>2</sub> films were measured by ellipsometer and degree of crystallization was investigated by TEM.

The electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> films were measured in 0.1M NaOH solution by ac impedance spectroscopy. This experiment was conducted by superimposing an ac voltage of 5mV over the frequency range from 0.1 to 100000 Hz.

Polycrystalline TiO<sub>2</sub> films were obtained by using PECVD method. Deposition rate of the TiO<sub>2</sub> films were determined to be 0.3 nm s<sup>-1</sup>. Refractive indexes of the TiO<sub>2</sub> films were increased with increasing deposition temperature. Donor concentrations of the TiO<sub>2</sub> films deposited at 250 °C, 150 °C and 350 °C were 3.6 x 10<sup>16</sup>, 2.8 x 10<sup>17</sup> and 3.8 x 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. Real and imaginary permittivities of the TiO<sub>2</sub> films were



increased with increasing deposition temperature.

Donor concentration of the TiO<sub>2</sub> films slightly decreased with increasing deposition time. Real and imaginary permittivities of the TiO<sub>2</sub> films were increased with increasing deposition time.

With increasing donor concentration from  $3.6 \times 10^{16}$  to  $4 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, the photocurrent increased and reached a maximum value at  $3.3 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> and then decreased.

From the result that the photoresponses of the TiO<sub>2</sub> films were markedly influenced by the donor concentrations and that the donor concentrations were governed by the deposition temperature, it is concluded that the main factor which determines the photoresponses of the TiO<sub>2</sub> films was deposition temperature.

The following paper have been published in the course of this project.

1. E.-J. Lee and S.-I. Pyun, "Analysis of Nonlinear Mott-Schottky Plots Obtained from Anodically Passivating Amorphous and Polycrystalline TiO<sub>2</sub> films." J. Appl. Electrochem.,22(1992) 156/60.

2. Y.-G.Yoon and S.-I. Pyun, "Photoelectrochemical Properties of TiO<sub>2</sub> Passivating Films." , manuscript in preparation for publication in a journal.

3. T.-H. Yang, S.-I. Pyun, and Y.-G.Yoon, "Impedance Analysis of TiO<sub>2</sub> films deposited by PECVD Method." , manuscript in preparation for publication in a journal.

여 백

## CONTENT

Chapter 1. Introduction	15
Chapter 2. Literature Survey	17
Section 1. Crystal Structure and Physical properties of TiO <sub>2</sub>	17
Section 2. Character of Plasma	19
Section 3. Character of Glow Discharge	23
Section 4. Reaction Mechanism and Process of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition	27
Section 5. Impedance Analysis	31
Section 6. Applied Potential Dependence of Semiconductor Capacitance	37
Chapter 3. Experimental Procedure	40
Section 1. Experimental Apparatus	40
Section 2. Specimen Preparation	42
Section 3. Experiment of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition	44
Section 4. Measurement of Thickness and Refractive Index and Investigation of Degree of Crystalization	44
Section 5. AC Impedance Measurement	44
Section 6. Photoelectrocurrent Measurement	45
Chapter 4. Result and Discussion	49
Section 1. Thickness Variation of TiO <sub>2</sub> Films with Deposition Time	49
Section 2. Refractive Index of TiO <sub>2</sub> Films with Deposition Time	52

Section 3. Investigation of Degree of Crystalization of TiO <sub>2</sub> Films	52
Section 4. Impedance Analysis of TiO <sub>2</sub> Films	56
1. Impedance Analysis of TiO <sub>2</sub> Films with Deposition Temperature	58
2. Impedance Analysis of TiO <sub>2</sub> Films with Deposition Time	60
Section 5. Photocurrent Response of TiO <sub>2</sub> Films	65
1. Photocurrent Response of TiO <sub>2</sub> Films with Deposition Temperature	69
2. Photocurrent Response of TiO <sub>2</sub> Films with Deposition Time	74
Chapter 5. Conclusion	79
Reference	80

## 목 차

제 1 장 서론	15
제 2 장 문헌 조사	17
제 1 절 $TiO_2$ 의 결정구조 및 물리적 성질	17
제 2 절 플라즈마의 특성	19
제 3 절 Glow discharge 의 특성	23
제 4 절 플라즈마 화학증착의 반응기구 및 경로	27
제 5 절 임피던스 해석	31
제 6 절 반도체 정전용량의 인가전위 의존성	37
제 3 장 실험방법	40
제 1 절 실험장치	40
제 2 절 시편준비	42
제 3 절 플라즈마 화학증착실험	44
제 4 절 증착층의 두께 및 굴절률 측정과 결정화 조사	44
제 5 절 증착층의 AC-임피던스 측정	44
제 6 절 증착층의 광전류 특성	45
제 4 장 결과 및 고찰	49
제 1 절 증착시간에 따른 $TiO_2$ 박막의 두께 변화	49
제 2 절 $TiO_2$ 증착층의 굴절률	52
제 3 절 $TiO_2$ 증착층의 결정화 조사	52

제 4 절 $\text{TiO}_2$ 증착층의 임피던스 해석	56
1. 증착온도에 따른 임피던스 해석	58
2. 증착시간에 따른 임피던스 해석	60
제 5 절 $\text{TiO}_2$ 증착층의 광전류 변화	65
1. 증착온도에 따른 광전류 변화	69
2. 증착시간에 따른 광전류 변화	74
제 5 장 결론	79
참고문헌	80

## 제 1 장 서 론

태양에너지를 전기에너지와 화학에너지로 변환시키는 광전기화학공정을 이용하여물로부터 수소를 생산하려는 노력이많은 연구자들에의해 수행되어 왔다[1-3]. 광전기화학공정에 사용가능한 반도체전극으로는  $TiO_2$ ,  $SrTiO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $CdS$ ,  $GaP$  등을 들 수 있으며 특히  $TiO_2$  와  $SrTiO_3$  는 용액 분위기 하에서 안정하다는 특징 때문에 광전기화학공정의 반도체전극으로써 연구가 진행되고 있다.

$TiO_2$  박막제조방법으로는 thermal oxidation, 양극 산화법(anodization) 과 reactive sputtering, evaporation, liquid deposition, 화학증착법(chemical vapor deposition, CVD), 플라즈마 화학증착법(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 등을 들 수 있다[4-6].

$TiO_2$  박막을 반도체전극으로 사용하기 위해서는 우선 박막의 반도체성 질과, 전기화학적 성질에대한 이해가 요구된다. 이 성질들은 박막내에 분포 되어 있는 도우너에의해 큰 영향을 받는다[7]. 또 박막의 반도체 성질은 박막두께에 의하여 직접적으로 영향을 받기 때문에 박막의 두께와 도우너 농도, 화학양론을 조절할 필요가 있다[8].

반도체전극으로 쓰이는  $TiO_2$  는 단결정(rutile) 과, 양극산화법을 이용하여 얻은 부동태 피막이 주를 이루었다. 단결정의 경우 제작하기 어려우며, 부동태 피막은 두께가 얇고, 화학양론(stoichiometry) 을 조절하기 어렵고, 결정구조 및 미세구조의 조절이 용이치 못하며 치밀한 조직을 갖지 못한다. 반면 플라즈마 화학증착법의 경우 두께, 결정구조 및 화학양론을 조절할 수 있어 위의 단점들을 보완할 수 있다.

본 연구에서는 Ti 공급원으로 TIP(titanium isopropoxide)를, O 공급원



으로  $N_2O$  기체를 이용하여 titanium 모재위에 플라즈마 화학증착법을 이용하여 증착온도와 증착시간을 변화시키며  $TiO_2$  박막을 증착하였고, 이 증착층들의 반도체 및 전기화학적성질을 측정하기 위하여 다음과 같은 실험을 행하였다. 증착층에 대한 TEM 분석을 통하여 증착층의 결정화와 원자결합을 알아보았다. 그리고, 임피던스와 광전류 측정을 통해 증착온도와 증착시간에 따른  $TiO_2$  박막의 정전용량, 도우너 농도와 광전류와의 관계에 대하여 논의하였다.

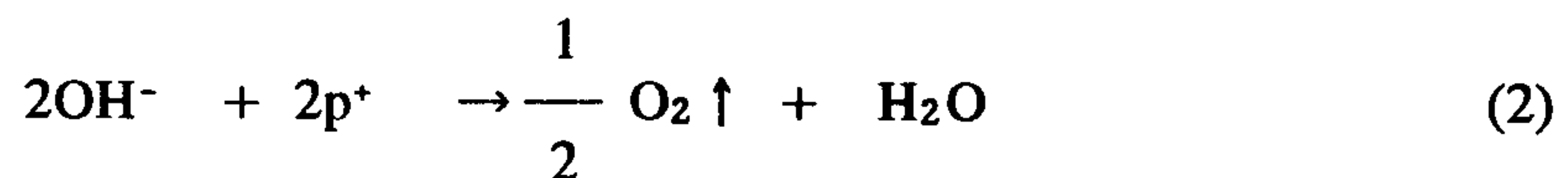
## 제 2 장 문헌조사

### 제 1 절 TiO<sub>2</sub> 의 결정구조 및 물리적 성질

결정화된 TiO<sub>2</sub> 는 anatase, rutile 그리고 brookite 형태의 결정구조를 갖는다. TiO<sub>2</sub> 는 산소이온의 결핍에 의한 산소공공이 전자의 donor 로 작용하여 n 형 반도체 거동을 하며 큰 band gap (E<sub>g</sub> 3.0 eV) 를 가지며 용액 분위기하에서 안정하여 광전기화학전지 에서 반도체전극으로 사용된다. 광전기화학전지는 Fig.1 과 같이 band gap 이상의 에너지를 갖는 빛이 반도체 전극 표면에 조사되면 전자-정공 쌍이 생성되어 depletion layer 내의 전기장에 의해 전자는 반도체 내부를 통해 보조전극(counter electrode) 으로 이동해져서 전해질내의 물분자의 환원이 식 (1) 과 같이 일어나서 수소기체가 발생된다[9].



생성된 정공은 반도체/전해질 계면으로 이동하여 반도체 전극표면에서 식 (2) 와 같이 산소기체가 발생한다.



이와같이 광자(photon) 에 의해 물이 수소와 산소로 분해되어지므로 태양 에너지를 이용하여 수소를 생산하여 대체에너지로 사용할 수 있다.

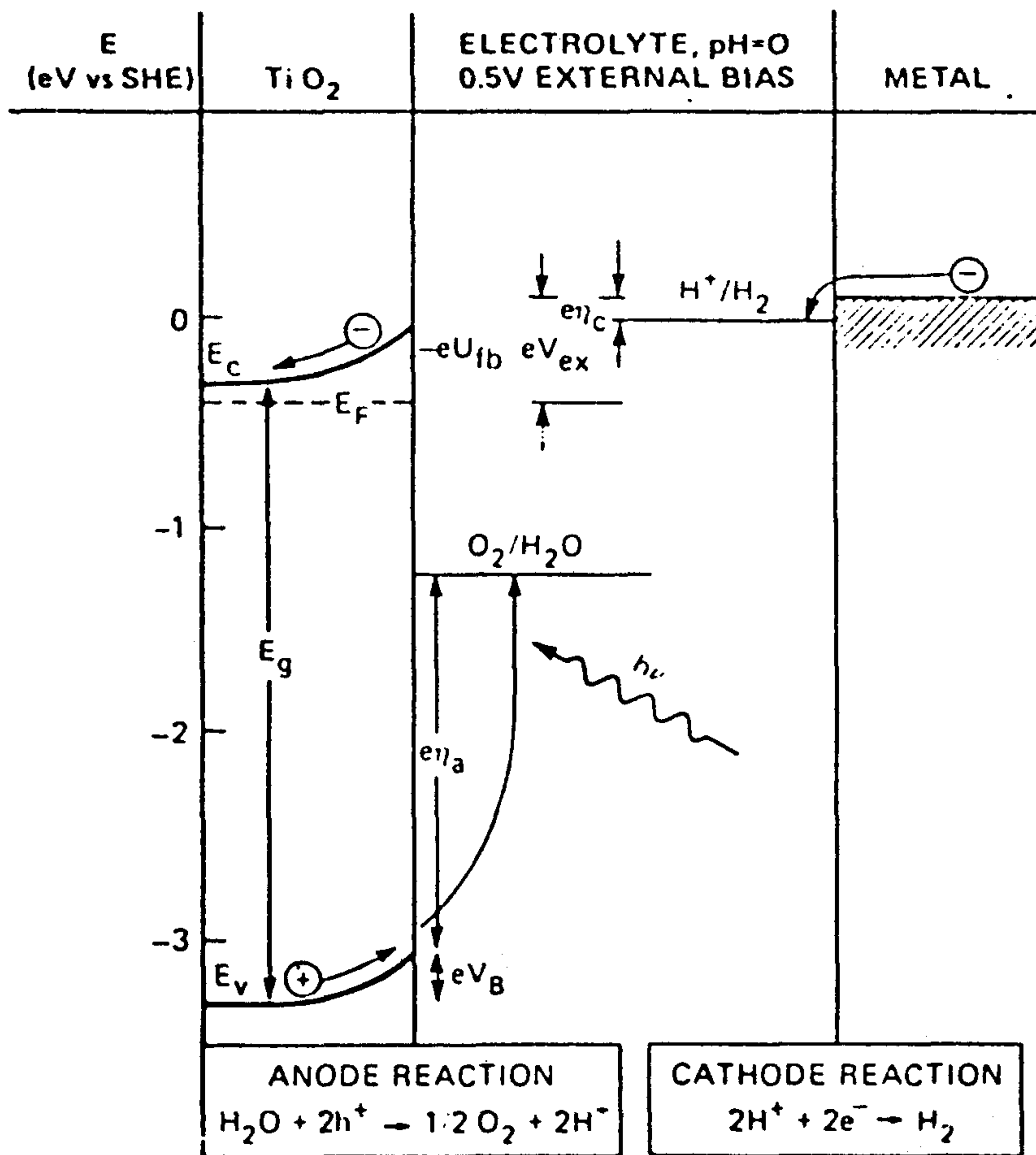


Fig. 1. Combined energy diagram for a cell with n-TiO<sub>2</sub> as the anode and metallic cathode.

## 제 2 절 플라즈마의 특성

플라즈마상태란 기체분자들이 전기적 에너지에 의하여 부분적으로 이온화되어 이온, 전자, 중성 radical 과 안정화된 중성입자의 기체와 함께 가중성상태(quasi-neutrality) 를 유지하며 집단적 거동을 보이는 상태를 말한다 [10]. 이러한 플라즈마상태는 전자 밀도와 에너지 상태에 따라 여러가지 형태로 불리우는데 이러한 형태는 Fig.2 와 같다[11]. 일반적으로 화학증착법이 나 물리증착법에 많이 이용되는 플라즈마는 전자의 온도가 양이온기체의 온도보다 매우 높은 비평형 상태의 플라즈마이며, 저온 플라즈마 또는 glow discharge 라 한다.

일반적으로 플라즈마는 전자기장 하에서 전기 또는 자기에너지에 의하여 활성화된 기체분자들(activated gas molecules) 에 의하여 발생되며, 사용되는 전기장은 직류(direct current) 와 고주파 교류(50 kHz - 40 MHz) 와 microwave ( > GHz ) 를 사용한다. 기체분자와 전자사이의 비탄성 충돌에 의하여 일어나는 electron impact ionization, 전자가 양이온과 결합하는 recombination 과정, 원자내에서 bound electron 이 보다 높은 에너지 준위로 이동하면서 일어나는 excitation 과정, 그리고 exciting 되었던 전자가 ground 상태로 내려오면서 광자를 발생하는 relaxation 과정에 의하여 일정한 플라즈마 상태를 유지한다.

플라즈마 상태를 유지하는 에너지의 근원은 전기장(electric field) 인데 전하를 띤 입자가 전기장 아래에서 얻는 에너지는 다음 식 (3),(4) 와 같이 표시된다.

$$E_i = E_{ex} = E_e \frac{E_e}{2m_i} t^2 = \left( \frac{E_e t}{2m_i} \right)^2 \quad (3)$$

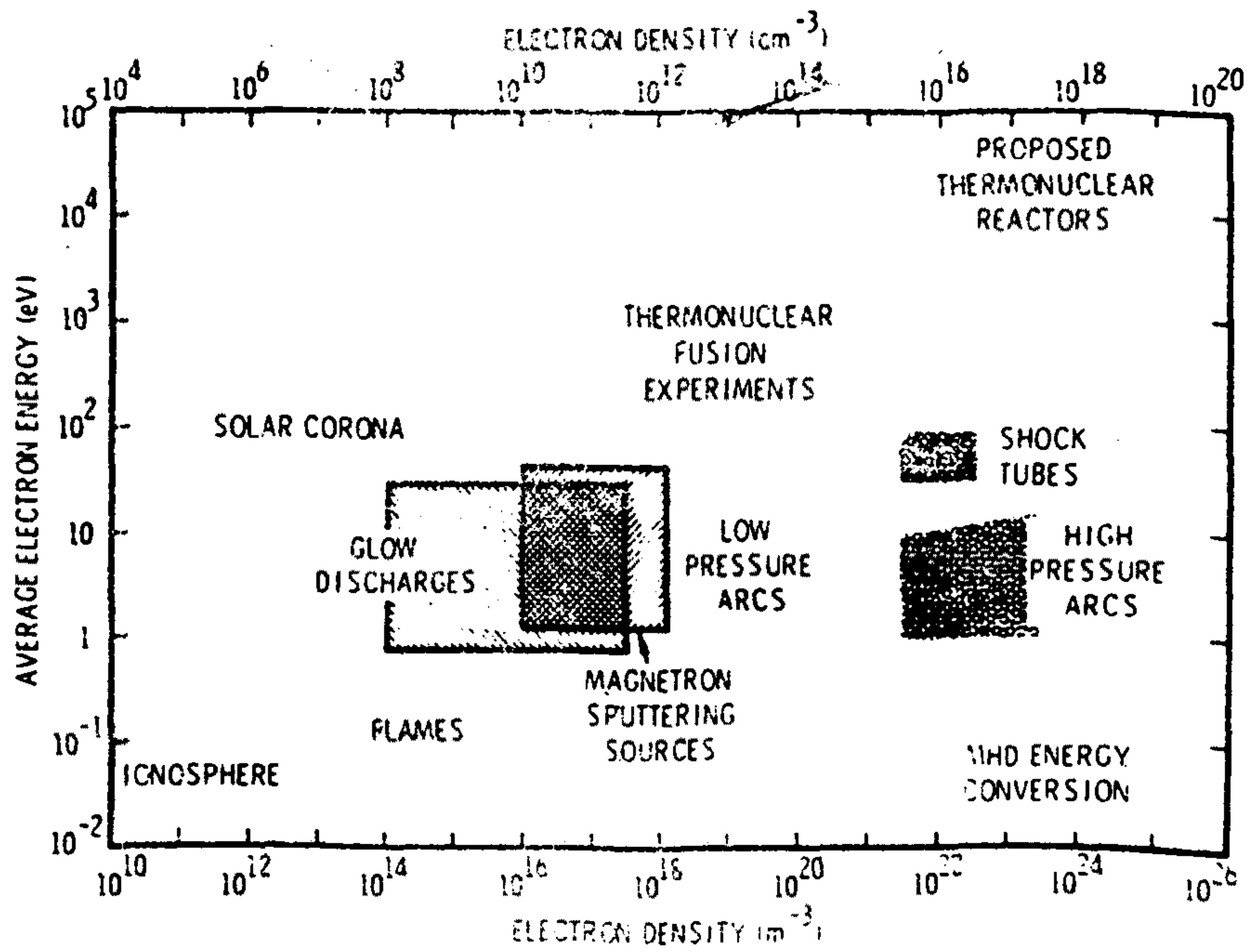


Fig. 2. Typical electron density and energy of the plasmas found in various sources.

$$x = \frac{1}{2} at^2 \quad (4)$$

x : t시간동안 이동한 거리

a : 전기장에 의한 가속도

$m_i$ : 하전된 i 입자의 질량

t : 시간

E : 전기장

한편, 전자에 전달되는 에너지  $E_e$  는 다음 식 (5) 와 같다.

$$E_e = \left( \frac{Eet}{2m_e} \right)^2 \quad (5)$$

$m_e$ : 전자의 질량

이때  $m_i \gg m_e$  이므로 전기장에 의해서 전자에 전달되는 에너지는 이온에 전달되는 에너지에 비해 매우 크게된다. 또한 중성입자는 이온이나 전자와의 충돌에 의하여 약간의 에너지를 얻으나 이러한 에너지는 매우 작으며 중성입자의 평균 에너지는 식 (6) 과 같다.

$$\frac{1}{2} mc^2 = \frac{3}{2} kT \quad (6)$$

m: 중성 원자의 질량

c: 평균 속도

k: Boltzmann 상수

T: 기체의 절대온도

따라서 전자의 평균속도는 이온이나 중성입자에 비하여 매우 크므로 전기적으로 절연된 전극이 플라즈마내에 존재할 때 전극으로의 유량이 이온의 유량보다 훨씬 크다. 플라즈마내의 자유운동에 의한 전자와 이온의 유량은 아래의 식 (7), (8)으로 표시된다.

$$J_e = \frac{e N_e C_e}{4} \quad (7)$$

$$J_i = \frac{e N_i C_i}{4} \quad (8)$$

$J_e$ : 전자의 유량

$J_i$ : 이온의 유량

$N_e$ : 전자의 밀도

$N_i$ : 이온의 밀도

$C_e$ : 전자의 평균속도

$C_i$ : 이온의 평균속도

이 때  $C_e$  는  $C_i$  에 비해 매우 크므로 자유운동에 의해서는 전자의 유량이 양이온의 유량에 비해서 월등히 많기 때문에 입자들의 흐름이 있는 곳에서는 음전하가 쌓이게 되어 플라즈마 상태에 비하여 음전위를 형성하게 된다.

그러므로, 이러한 음전위에 의하여 전자의 흐름이 억제되어 전자의 유량과 이온의 유량이 균형을 이루게 되어 정상상태에 도달하게 된다. 이 때의 전위를 부동전위(floating potential,  $V_f$ ) 라 하며 이 값을 플라즈마 전위(plasma potential,  $V_p$ ) 에 대하여 Poisson 의 식과 Bohm Sheath 조건에 의

하여

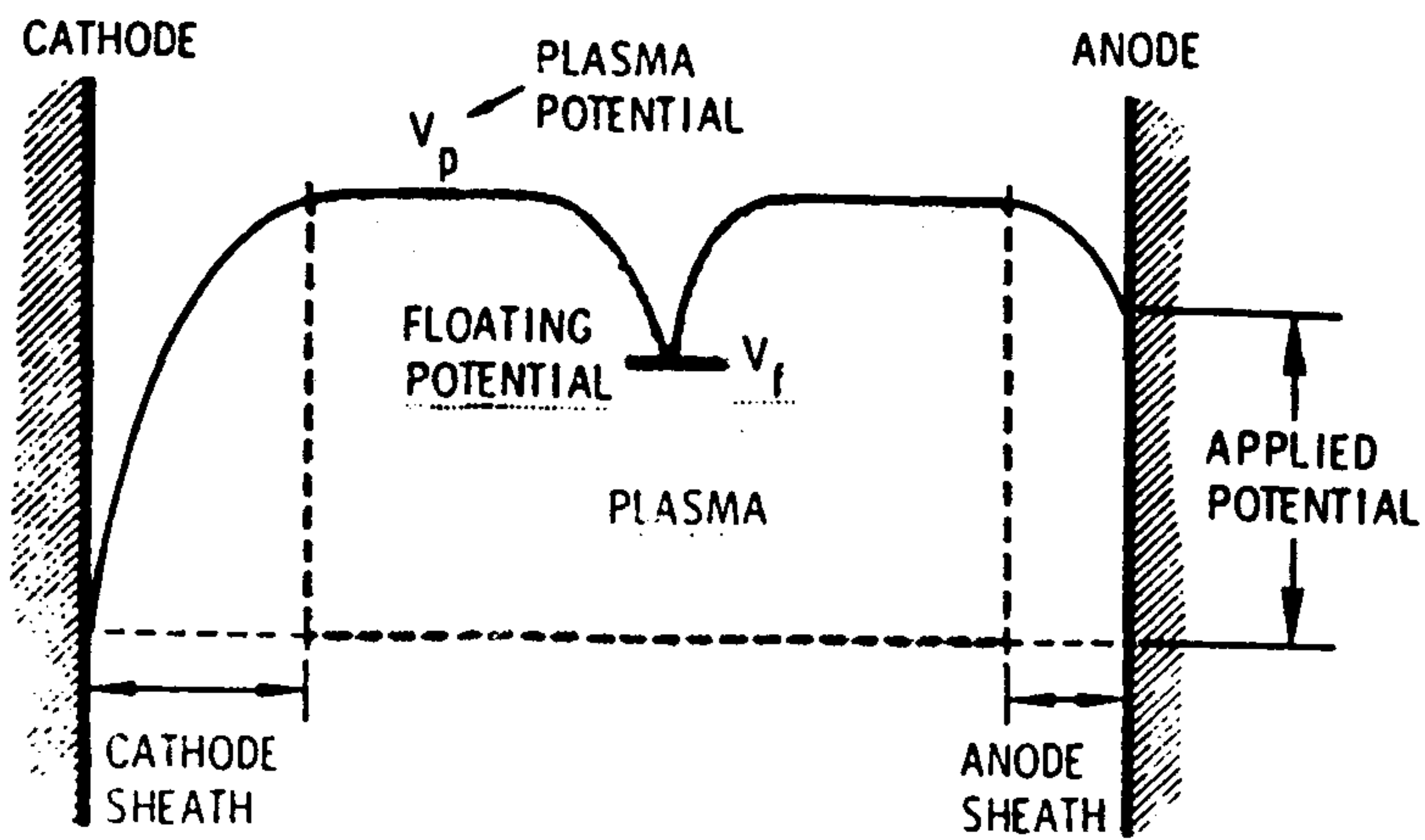
$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \left( \frac{m}{2.3m_e} \right) \quad (9)$$

로 표시된다[10]. 플라즈마 전위에서 부동전위, 외부에서 가해진 전기장의 전위 또는 접지전위(ground potential)로 변화되는 부분을 sheath 영역이라 하며 Fig.3 에 나타내었다. 또한 플라즈마 상태에서 빛이 발생하는 것은 여기된 상태(excited state)의 원자들에서 전자들이 천이에 의한 것이므로 빛의 세기는 전자의 밀도와 에너지에 따라 변한다. 그러므로 전자의 밀도가 적은 sheath 영역은 어두운 부분이 된다. 이렇게 형성된 sheath 영역을 극복해서 전자가 전극에 도달하기 위해서는  $e(V_p - V_f)$ 의 전위 차를 극복해야 하므로  $e(V_p - V_f)$ 보다 큰 에너지를 가진 전자만이 전극에 도달하게 된다. 한편 플라즈마 화학증착시 중요한 역할을 하는 이온은 sheath 영역에 들어가기까지는 에너지가 작으나 sheath 영역을 통하여 전극에 도달한 이온은 sheath 내에서 충돌에 의한 에너지 감소가 없을 경우에는 sheath 전압에 해당하는 운동 에너지를 갖게 된다. 실제로 D.C. glow discharge 플라즈마 화학증착의 경우에는 sheath 전압에 의해서 가속된 이온의 운동에너지는 플라즈마 화학증착법으로 증착한 박막의 원자간 결합에너지와 비슷한 것으로 알려져 있어 플라즈마 화학증착법으로 증착할 때, 박막의 성장이나 etching은 이온의 충돌에 의하여 큰 영향을 받는 것으로 보고되어 있다[12].

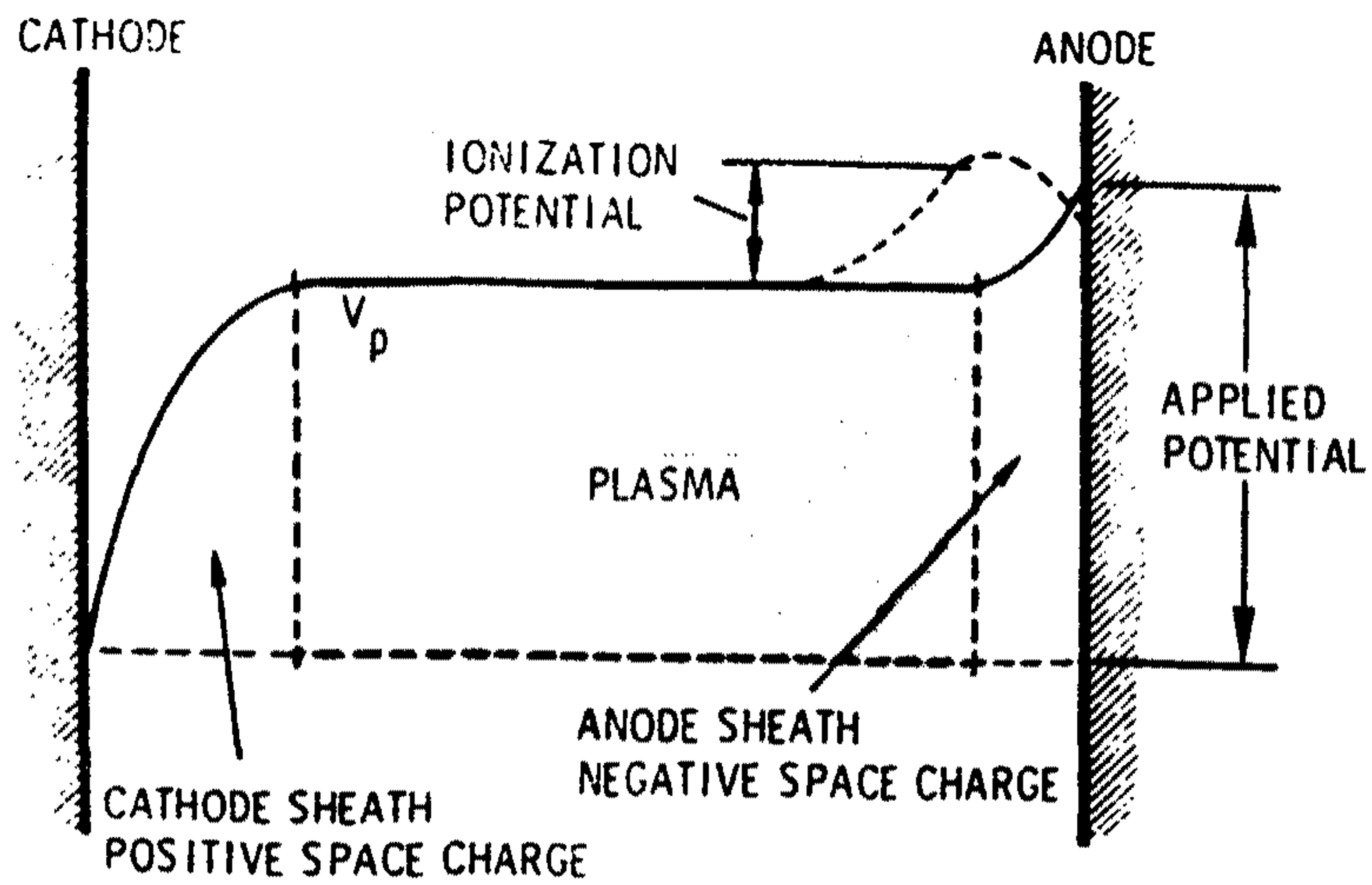
### 제 3 절 Glow discharge 의 특성

실용적으로 많이 쓰이는 glow discharge는 대부분 13.56 MHz의 주파





A. LARGE ANODE



B. SMALL ANODE

Fig. 3. Schematic illustration of the sheaths that form between a plasma discharging and the surrounding apparatus walls.

수를 가진 고주파 전원을 이용하고 있다. 이러한 radio frequency ( RF ) discharge 를 사용하는 이유는 다음과 같다. Sputter 증착이나 플라즈마 화학 증착에서 증착시키고자하는 물질이 부도체이거나 plasma etching 등에서 etching 하고자 하는 박막이 부도체인 경우에는 dc power 를 사용하여 플라즈마의 유지가 불가능하기 때문이다. 즉, 전극이 부도체로 덮여있는 경우 두 전극 사이에 직류 전원을 연결하면, 전극은 부동(floating) 되어 전극에 부동 전위(floating potential) 가 형성되어 부도체와 플라즈마가 모두 capacitor 의 역할을 하게되므로 두 전극사이에 순간적으로 플라즈마가 형성되게 되나 Fig.4 와 같이 음극쪽으로 양이온의 충돌이 생겨 전자를 발산시켜 전극표면의 부도체는 점차 중성화되어 가므로, 두 전극사이의 전위차가 점차 감소하게 되어 임계전압이하로 내려가게되면 플라즈마가 소멸하게 된다. 이 점을 해결하기 위하여 고주파 교류 전원을 사용하면 이온은 고주파 전위 변화에 따라 거의 변하지 못하고 전자만이 전위변화에 따라 움직일 수 있다 . 따라서 전자들은 플라즈마를 유지하기 위하여필요한 ionization energy 를 갖게되어 플라즈마를 지속적으로 유지할 수 있다. 이처럼 고주파 교류를 사용할 경우 전극으로 흐르는 net charge 가 없게 되므로 양극과 음극의 구분이 없어지게 되며 부동전위도 일정한 값으로 고정되지 않는다.

고주파 전원을 사용하는 glow discharge process 에서는 하나의 극은 전기적으로 접지시키고 다른 한극은 고주파 전원에 연결하여 사용하게된다. 고주파 전원이 연결된 전극의 크기가 접지된 전극의 크기보다 작은 경우에 고주파 전원이 연결된 전극의 전위가 이온과 전자의 이동도 차이에 의하여 평균적으로 접지 전위 이하로 유지된다. 그러므로, 고주파 전원이 연결된 전극을 일반적으로 음극이라하며, 접지된 전극을 양극이라 한다.

전극사이에 흐르는 전류의 양은 식 (7), (8) 에서와 같이 동일한 전기장

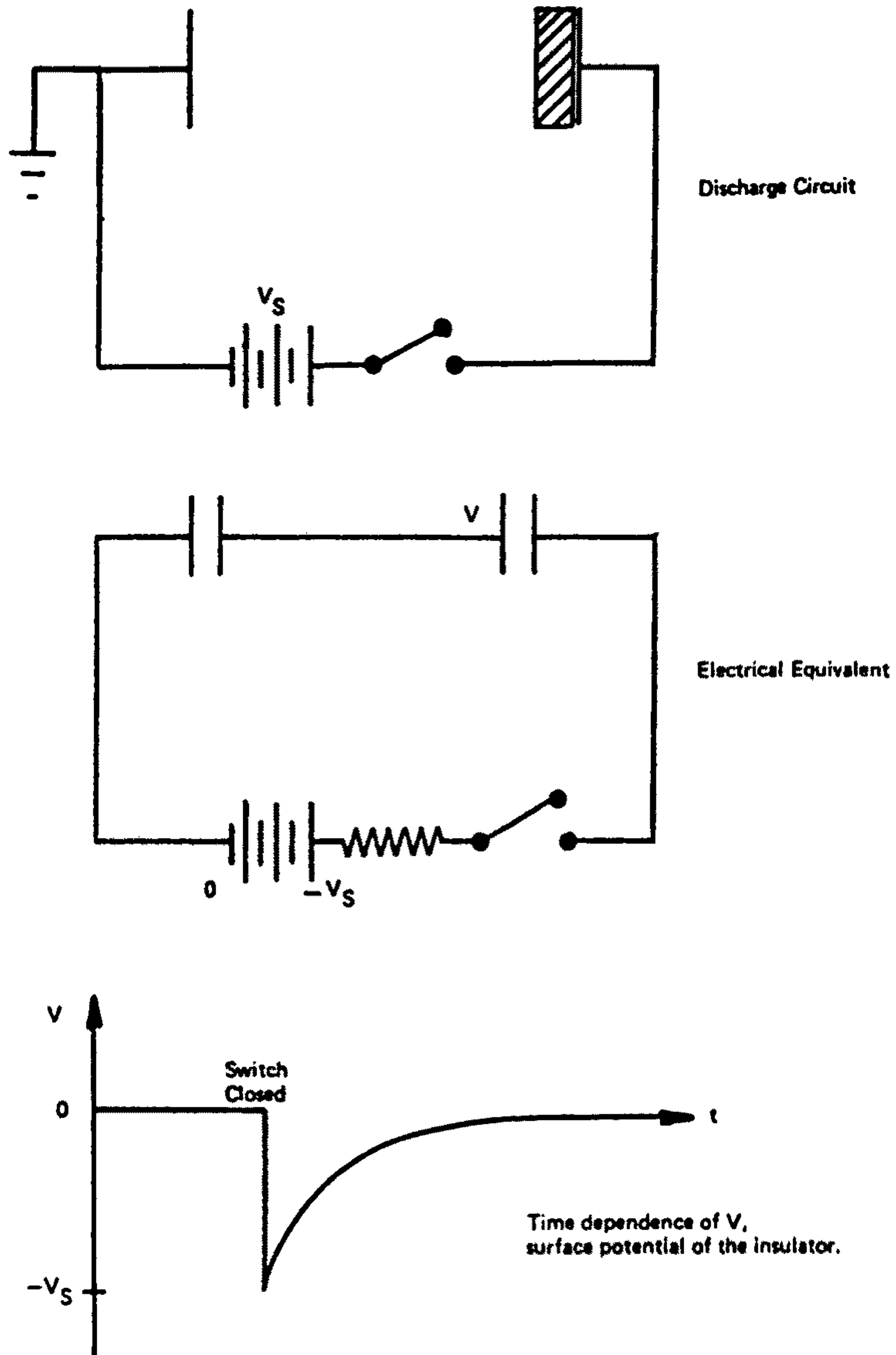


Fig. 4. Surface charging of an insulating cathode.

에서 질량이 작은 전자에 의한 전류가 이온들보다 크므로 전극이 양극이될때 와 음극이 될 때 전류의 차이가 생겨 전원을 연결하였을 때 최초의 반 사이클 동안 전극에서 전압-전류 곡선은 Fig.5 (a) 와 같이 된다[12]. 그러나 곧 전극에 음전위가 생기게되어 net current 가 0 이 되고 정상상태에 도달하게 되면 Fig.5 (b)와 같이 된다. 이 경우 두 전극 주위에는 sheath 층이 형성되고 부동전위가 생기게됨에 따라 두 전극에는 거의 연속적으로 ion bombardment 가 생기게된다.

RF glow discharge 는 플라즈마 화학증착법이에외도 플라즈마 etching, sputtering 등 여러 분야에서 널리 이용되고 있다[12].

#### 제 4 절 플라즈마 화학증착의 반응기구 및 경로

일반적으로 화학증착 반응은 2 가지 경로를 통하여 일어날 수 있는데 기체 상태에서 화학반응이 일어난 후 모재 표면에 증착되는 homogeneous reaction 이고, 다른 하나는 반응 기체가 모재 표면에 흡착한 후 화학증착반응이 이루어지는 heterogeneous reaction 이다[13]. 반응기체의 평형분압에 비해서 입력 분압이 클 때, 즉 과포화도가 큰 경우에 homogeneous reaction 이 일어나기 쉬우나 일반적으로 heterogeneous reaction 의 활성화 에너지가 heterogeneous reaction 의 활성화 에너지 보다 크므로 kinetic 에 의해 heterogeneous reaction 이 우선적으로 일어난다. Heterogeneous reaction 에 의해 얻어진 증착층은 조직이 치밀한데 비해 homogeneous reaction 에 의한 증착층은 미세한 분말이 소결된 것 같은 porous 한 조직을 보이게 된다. 따라서, 가능한 homogeneous reaction 이 일어나지 않는 방향으로 증착조건이 조절되고 있다.

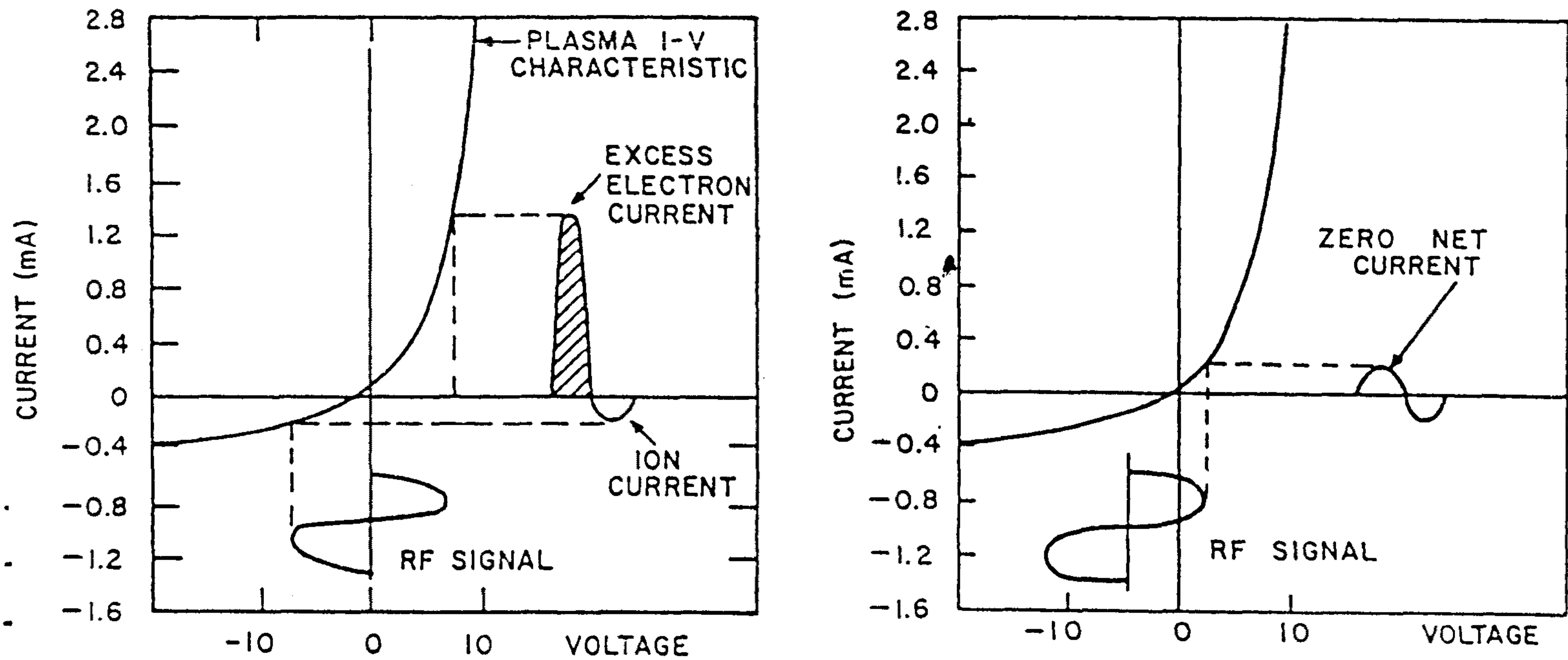


Fig. 5. Schematic illustration of the development of a negative bias when an RF potential is capacitively coupled to a probe immersed in plasma.

저온 플라즈마상태에서는 외부에서 가해진 전기장 대부분의 에너지가 주로 자유전자에 전달되어(전자의 평균 에너지 < 20eV, 이온의 평균 에너지 < 0.3eV, 중성기체의 평균에너지 0.05eV) 큰 에너지를 가진 전자의 충돌에 의해 반응기체의 원자나 분자가 excitation, ionization, dissociation 과정을 통하여 radical 이나 이온으로 분해된다. 이러한 과정을 1차 반응(primary reaction) 이라하고 반응속도 상수는 다음 식(10) 으로 표시되어 진다[14].

$$k = \int (E/2m)^{1/2} \sigma_i(E) f(E) dE \quad (10)$$

E : electron energy

$\sigma_i(E)$  : collision cross section of ion

f(E) : electron energy distribution function

만약 전자밀도가 충분히 크고 전자에너지 분포가 maxwell 분포함수를 따른다고 가정하면, 1차 반응의 반응속도상수는 Table 1. 로 표시된다. 이러한 1차 반응에 의해서 활성화된 radical 이나 이온들이 다시 반응하여 반응기체를 화학적으로 활성화된 상태로 변화시키는 데 이러한 과정을 2차 반응(secondary reaction) 이라 하며, 이 과정이 증착속도나 증착층의 성질에 중요한 역할을 한다고 알려져 있으며, Table 2. 에 중요한 2차 반응(secondary reaction) 을 나타내었다[13].

이러한 과정을 통하여 활성화된 반응물들이 증착반응에 필요한 활성화에너지를 쉽게 얻음으로써 일반적인 화학증착법에 비하여 낮은 온도에서도 화학증착반응을 가능하게 한다.

Table 1. Typical primary reactions in plasma.

PROCESS	REACTION
Impact ionization	$A_2 + e^- \rightarrow A^+ + A + 2e^-$
Excitation	$A_2 + e^- \rightarrow A_2^*$
Dissociation	$A_2 + e^- \rightarrow 2A + e^-$
Dissociative attachment	$A_2 + e^- \rightarrow A^- + A^+ + e^-$
Dissociative ionization	$A_2 + e^- \rightarrow A^+ + A + 2e^-$

Table 2. Typical secondary reactions in plasma.

PROCESS	REACTION
Associative detachment	$A^- + A \rightarrow A_2 + e^-$
Abstraction	$A + BC \rightarrow AB + C$
Atom-atom collision	$A + M \rightarrow A^+ + M + e^-$
Ion-neutral collision	$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$
Radical-neutral collision	$A + BC \rightarrow AB + C$
Penning effect	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$
Electron transfer	$A + B \rightarrow A^+ + B^-$
Charge transfer	$A + M^+ \rightarrow A^+ + M$

M = Inert gas or Substrate

A, B, C = Reactant gas

플라즈마 화학증착 반응 과정의 개략적인 증착과정은 Fig.6 에 나타내었다[15].

### 제 5 절 임피던스 해석

전기화학 system 을 연구하는데 있어 AC impedance 측정방법은 그 system 각 부분에서 반응속도와 반응기구등에 대한 정보를 많이 얻을 수 있으므로 이용이 증가되고 있다. 전기화학 측정에서 교류를 사용하면 직류를 사용하는 경우 보다 작은 전압과 전류로도 측정이 가능하므로 큰 전압과 전류가 가해져 시편 내부 구조에 영향을 주는 직류전압 측정법보다 측정자체에 의한 오차를 줄일 수 있고 시편 각 부분에서 일어나는 물리적과정등을 분리하여 볼 수 있어 직류측정 방법에서는 얻을 수 없었던여러가지 유용한 정보를 얻을 수 있다.

Impedance 를 바르게 해석하기 위해서는 전극내에 존재하는 capacitance, resistance, inductance 와 같은 요소들의 명확한 이해가 선행되어야 하며, 이들 요소들에 의한 등가회로 구성이 올바르게 이루어져야 한다. 는 여러 등가회로를 가정한 후 Nyquist plot 을 Fig.7 에 나타내었다[16]. 반도체 전극을 특성화(characterize) 시키는 기본적인 방법은 capacitance-potential 측정에 근본을 두고있다.C-V 측정은 impedance 측정으로부터 구할 수 있다.

연속적인 relaxation time 의 분포는 deep trap, surface state, 또는 불균일한 doping 과 같은 여러가지 전하축적 mode 로 부터 기인한다.[16]

$R_s, C_s$  요소를 가진 회로의 임피던스는

$$Z_s' = Z_R' - j Z_I' \quad (11)$$



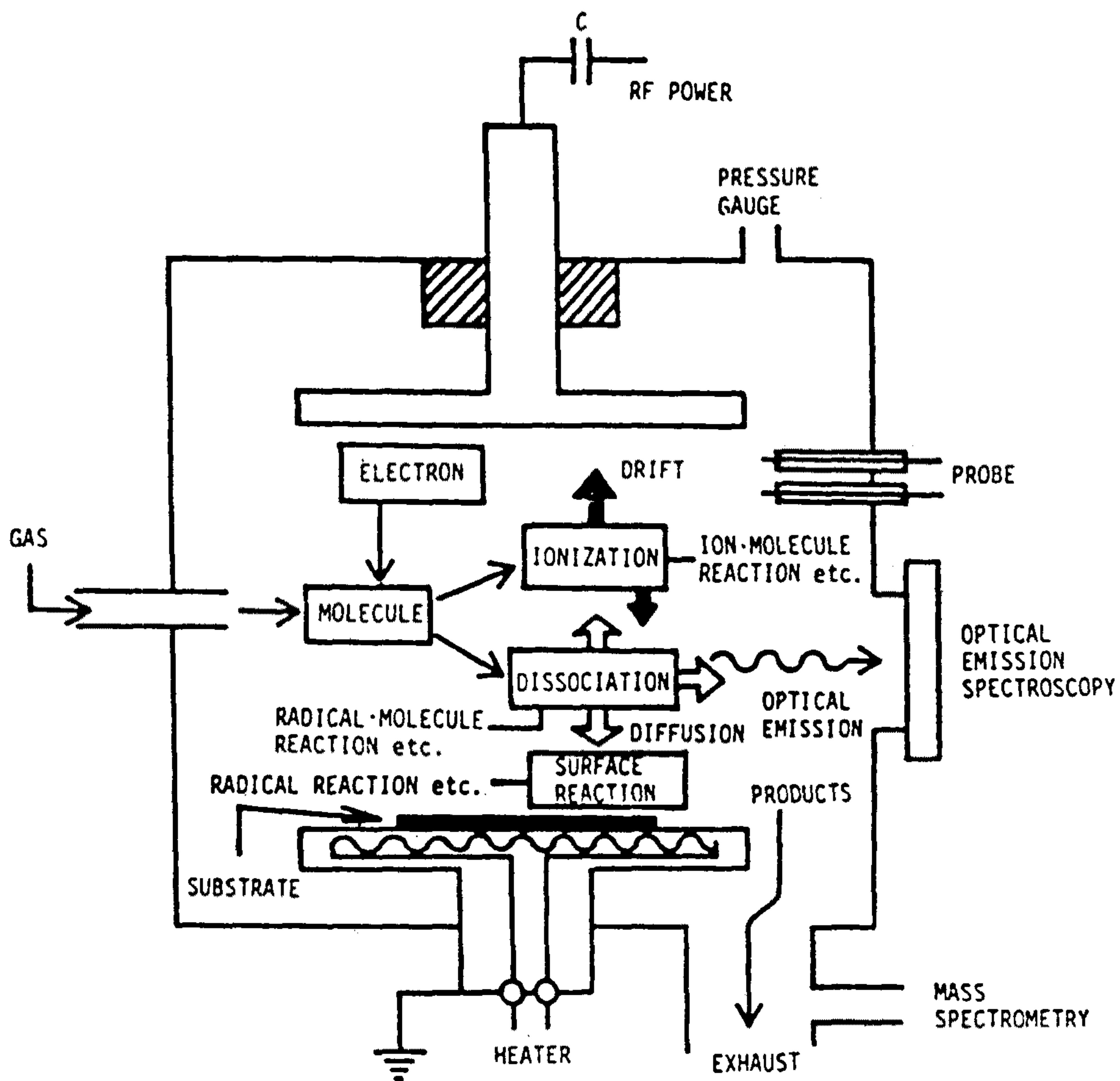


Fig. 6. Schematic representation of the plasma enhanced chemical deposition process.

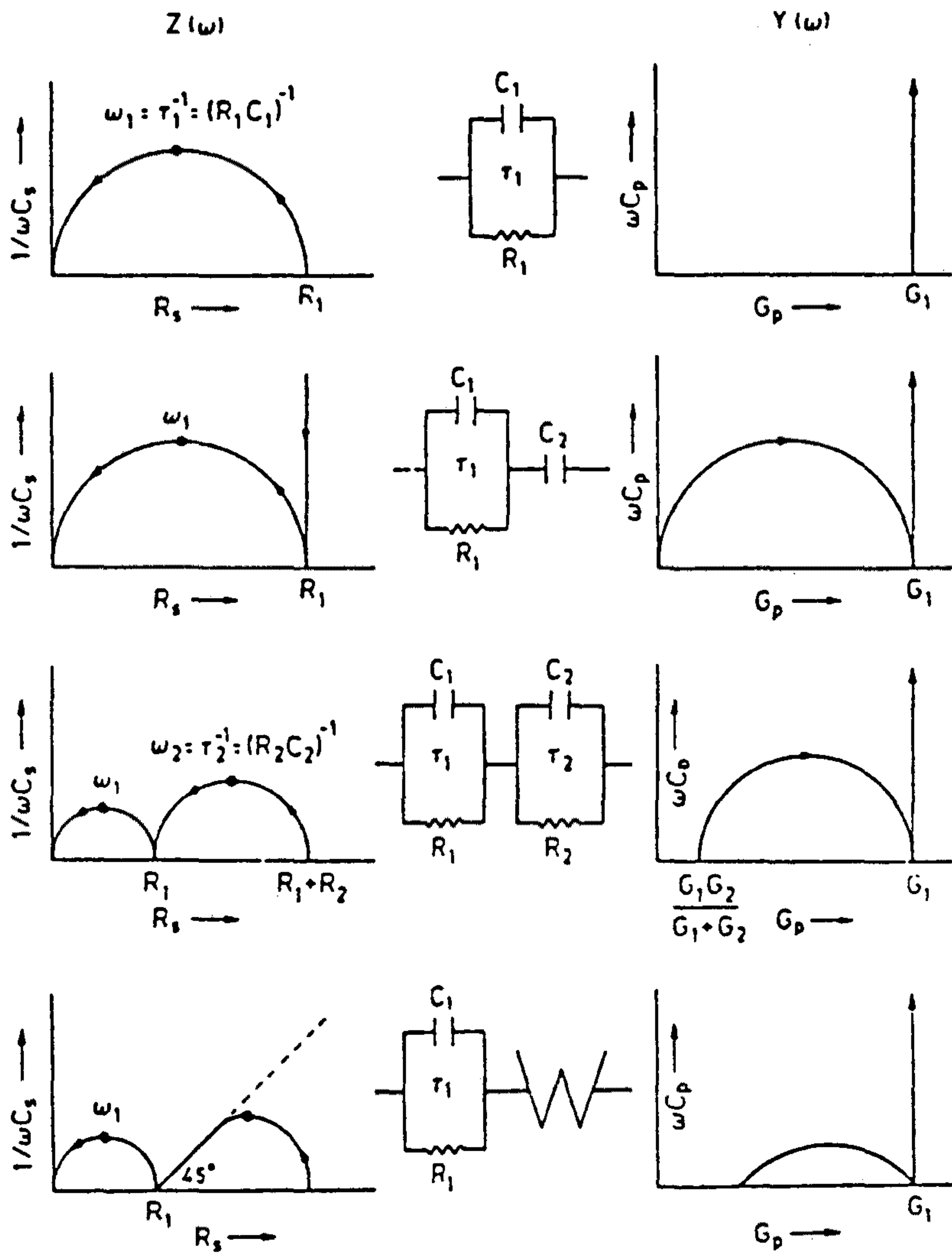


Fig. 7. Schematic impedance and admittance diagrams for RC circuits.

$$Z_R' = R_s \quad (12)$$

그리고, 
$$Z_I' = \frac{1}{\omega C_s} \quad (13)$$

이다.

어드미턴스 ( admittance ),  $Y_s'$  는

$$Y_s' = G_s' + j B_s' \quad (14)$$

$$G_s' = \frac{\omega^2 \tau_s C_s}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \quad (15)$$

$$B_s' = \frac{\omega C_s}{\omega^2 \tau_s + 1} \quad (16)$$

$$\tau_s = R_s C_s \quad (17)$$

으로 나타낸다. 이 때  $R_s$  와  $C_s$  가 활성화 에너지에 의존한다고 가정하면

$$R_s = R_0 \exp \left( \frac{\alpha E}{k T} \right) \quad (18)$$

$$C_s = C_0 \exp \left( \frac{\beta E}{k T} \right) \quad (19)$$

$R_0, C_0, \alpha, \beta$  : 상수

이다. 위 식 (18), (19) 로 부터

$$\tau_s = \tau_0 \exp \left( \frac{\gamma E}{k T} \right) \quad (20)$$

$$\gamma = \alpha + \beta, \tau_0 = R_0 C_0 \quad (21)$$

를 얻을 수 있다.

$R_s C_s$  의 무한한 분포로부터 total conductance  $G_s$  는

$$G_s = \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 \tau_s C_0 \exp\left(\frac{\beta E}{k T}\right)}{1 + \omega^2 \tau_s^2} dE \quad (22)$$

$$y = (\omega \tau_s)^2 \quad (23)$$

$\omega \tau_0 \rightarrow 0$  이고,  $0 < s < 1$  이면

$$G_s = a \omega^n \quad (24)$$

$$a = \frac{C_0 k T \pi^{-\beta/\gamma} \tau^{-\beta/\gamma}}{2\gamma \sin s\pi} \quad (25)$$

$$n = 1 - \frac{\beta}{\gamma} \quad (26)$$

$$s = \frac{\alpha + 2\gamma}{2\alpha + 2\beta} \quad (27)$$

이다.

위와 같이 total susceptance  $B_s$  는

$$B_s = \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 C_0 \exp\left(\frac{\beta E}{k T}\right)}{1 + \omega^2 \tau_s^2} dE \quad (28)$$

$\omega \tau_0 \rightarrow 0$  이고,  $0 < r < 1$  이면

$$B_s = b \omega^n \quad (29)$$

$$b = \frac{C_0 k T \pi \tau_0^{-\beta' \gamma}}{2\gamma \sin r\pi} \quad (30)$$

$$r = \frac{\beta}{2\alpha + 2\beta} \quad (31)$$

$$s = 0.5 + \frac{\beta}{2(\alpha + \beta)} = 0.5 + r \quad (32)$$

$$\sin s\pi = \cos r\pi \quad (33)$$

이다.

따라서

$$\frac{a}{b} = \tan r\pi \quad (34)$$

이다.

위 식으로부터

$$n = 1 - \frac{2\phi}{\pi} \quad (35)$$

$$\phi = r\pi \quad (36)$$

이다.

지수적 분포를 가진 어드미턴스와 임피던스는

$$Y_s = a\omega^n + jb\omega^n \quad (37)$$

이고

$$Z_s = \frac{a}{a^2 + b^2} \omega^{-n} + j \frac{-b}{a^2 + b^2} \omega^{-n}$$

$$= A^1 \omega^{-n} - j B^1 \omega^{-n} \quad (38)$$

이다.

주파수의존성의 총 정전용량  $C_v$ , 총 저항  $R_v$  의 병렬 회로에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$B_s = b\omega^n = \omega C_v \quad (39)$$

그리고,

$$G_s = a\omega^n = \frac{1}{R_v} \quad (40)$$

지수적분포를가진  $R_s$   $C_s$  요소의 equivalent total series resistance,  $R_s^T$  와 capacitance  $C_s^T$  는 다음과 같이 표시된다[16].

$$R_s^T = A^1 \omega^{-n} \quad (41)$$

$$C_s^T = \frac{1}{B^1 \omega^{(1-n)}} \quad (42)$$

## 제 6 절 반도체 정전용량의 인가전위 의존성

반도체 / 전해질 계면에 걸리는 전위차는 반도체 전극의 bulk 와 surface

사이의 space charge layer 에 의한 전위차  $\Delta\phi_{sc}$  Helmholtz double layer 에 걸리는 전위차  $\Delta\phi_h$  이다. 계면에 표면상태가 존재하지 않고  $\Delta\phi_h$  가 전극 전위에 독립적이라 가정할 때 전극전위의 변화는  $d\Delta\phi = d\Delta\phi_{sc}$  로 표시할 수 있다. 따라서 반도체 / 전해질 계면에서 capacitance 의 전위 의존성을 반도체 전극의 capacitance  $C_{sc}$  의  $\Delta\phi_{sc}$  의존성과 마찬가지로 된다. Capacitance 의 인가전위 의존성은 space charge layer 에 대한 일차원적인 Poissons equation(11) 을 이용하여 유도할 수 있다.

$$\frac{d^2\Delta\phi}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\kappa \epsilon_0} \quad (43)$$

$\rho(x)$  는 전극 표면으로부터 거리  $x$  에 따르는 하전밀도를 나타낸 것으로  $x$  는 인가전위  $\Delta\phi$  에 의해 결정된다. 따라서  $\rho(x)$  는  $\rho(\phi)$  로 표시할 수 있다.

반도체내에 donor 농도가 일정하고, 모든 donor 가 이온화 된다는 가정을 포함하면 C - V 사이의 관계는 Mott - Schottky 관계식으로 나타낼 수 있다[18].

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r q N_d A^2} ( V - V_{fb} - kT/q ) \quad (44)$$

$C_{sc}$ : space charge layer capacitance

$\epsilon_0$  : 진공 유전상수

$\epsilon_r$  : 반도체의 유전상수

$A$  : 전해질과의 접촉면적

$V$  : 인가전위

$V_{fb}$ : flat band potential

$k$  : Boltzmann 상수

$T$  : 절대온도

$q$  : 전자의 전하량

이와같이  $C_{sc}^{-2}$  와  $V$  의 그림에서 기울기를 측정하여  $N_d$  값을 얻을 수 있다.



## 제 3 장 실험 방법

### 제 1 절 실험 장치

본 연구에 사용된  $\text{TiO}_2$  박막의 증착에 사용된 플라즈마 화학증착 장치는 크게 4 부분으로 구성되어 있는데 기체 공급계 (gas delivery system), 증착 반응관 (reaction chamber), 진공계 (vacuum system) 및 RF 전원 공급계 (power supply) 이다. 플라즈마 화학증착장치 개요는 Fig. 8 에 나타내었다.

기체 공급계는 플라즈마 화학증착에 필요한 반응기체의 유량 압력등을 적절히 조절하여 반응기체를 증착반응관까지 공급하는 부분으로 반응기체의 유량을 조절하는 MFC (mass flow controller), air operated bellows valve 와 titanium isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) bubbler 로 구성되어 있다. 사용된 기체들의 순도와 용도는 다음과 같다.

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (TIP, 99 %) : Titanium source

Ar (99.999%): TIP carrier gas, purging gas

$\text{N}_2\text{O}$  (99.999%): Oxygen source

$\text{N}_2$  (99.999%) : purging gas

TIP 는 상온에서 점도가 큰 액체로 증착 실험 중에는  $150\text{ }^\circ\text{C}$  로 유지시킨 후 Ar 기체를 운반 기체로 bubbling 시켜 Ti source 를 얻었으며 TIP 가 이동하는 관은 TIP 의 응축을 막기위해 열선을 감아 bubbler 보다  $30\text{ }^\circ\text{C}$  가량 높게 유지하였다. Bubbler 의 압력은 fine-metering valve 를 사용하여 조절하였고 MFC 로 Ar 과  $\text{N}_2\text{O}$  기체의 유량을 조절하였다.

증착반응관은  $\text{TiO}_2$  의 증착반응이 진행되는 곳으로 전극의 형태는 planar capacity 형태를 사용하였다. 음극과 양극은 stainless 강판을 사용하였

- |                        |                |
|------------------------|----------------|
| 1.MFC                  | 2.Air          |
| Operated Bellows Valve |                |
| 3.Trap                 | 4.Bubbler      |
| 5.Compound Gauge       |                |
| 6.Fine Metering Valve  |                |
| 7.Chamber              |                |
| 8.RF Generator         |                |
| 9.Temp. Controller     | 10.Rotary Pump |

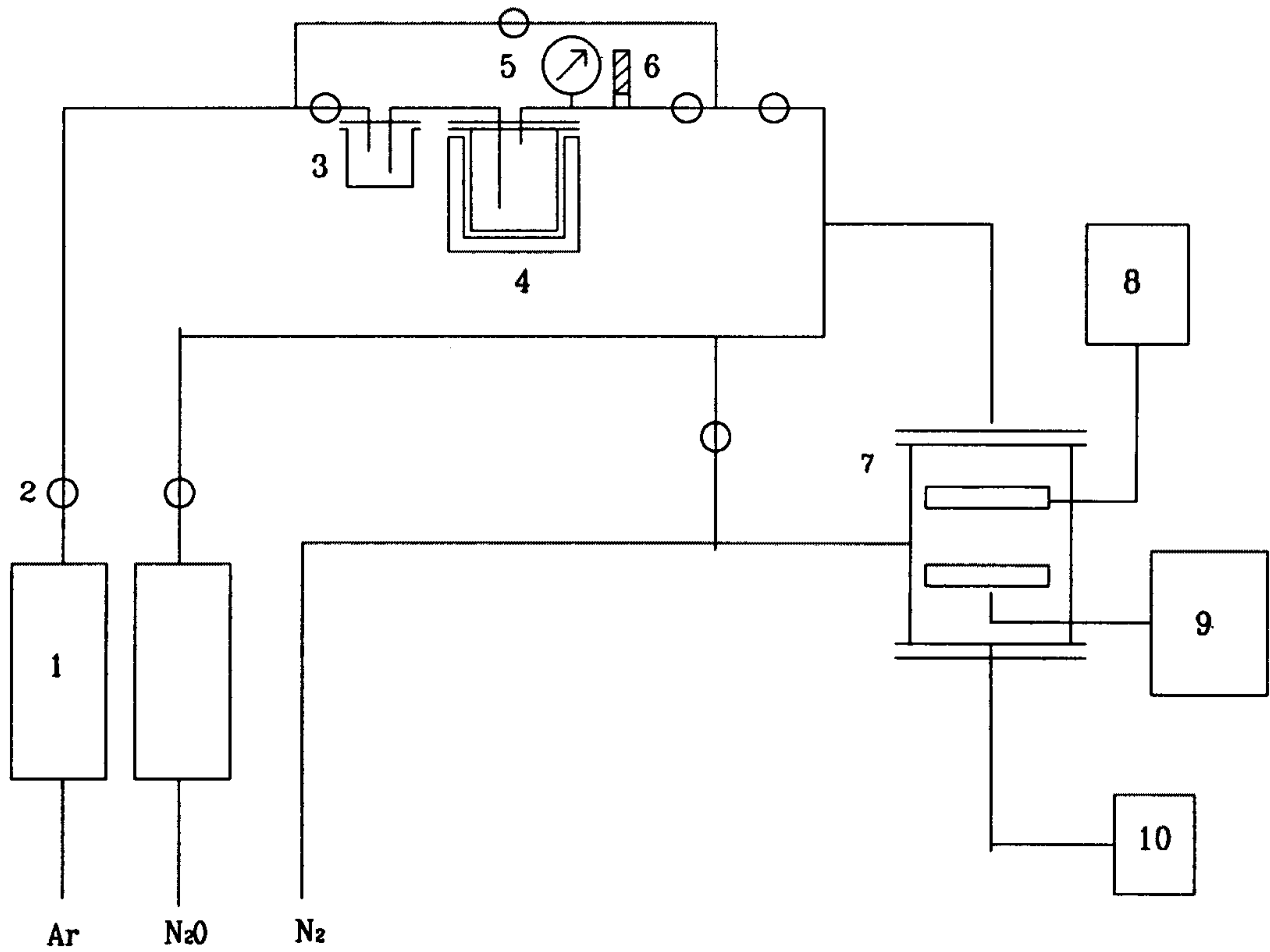


Fig. 8. Schematic diagram of PECVD apparatus for titanium oxide film deposition.

으며 RF 전원이 공급되는 음극주위에는 반응관의 벽과 플라즈마가 발생하는 것을 막기위하여 stainless steel 의 ground shield 를 만들었다. 양극은 항상 접지되어있고 stainless steel plate 밑에는 열판이 부착되어있어 시편의 온도를 400 °C 정도까지 가열할 수 있도록 하였다. 반응기체는 음극의 stainless steel plate 로부터 샤워식으로 공급하였다. 화학증착반응 후 반응 기체는 양극밑의 tube 를 통해 배출하였다.

증착반응관은 저압유지를 위하여 ULVAC 사의 기계식 진공펌프 (mechanical rotary pump, 618 l/min) 를 사용하였다. 반응관의 압력은 Granville - Phillips 사의 convectron vacuum gauge ( $10^{-3}$ -  $10^3$  torr) 를 사용하여 측정하였다. RF 전원은 13.56 MHz 의 고정 주파수를 갖는 radio frequency generator와 automatching network 으로 구성되어 있으며 600 watt 까지 RF power 를 가할 수 있도록 되어 있다.

## 제 2 절 시편 준비

본 연구에서는  $TiO_2$  증착층의 모재로 titanium plate (purity 99%) 와 Si wafer 를 사용하였다. Titanium plate 는 emery paper #800, #1000, #1200 으로 polishing 후  $1\ \mu m$  alumina powder,  $0.3\ \mu m$  alumina powder 로 2차 polishing 하여 acetone 용액에서 초음파 세척후 건조시켰다.

Si wafer 는 다음과 같은 단계를 거쳐 세척하였다.

- 1)  $H_2O : HF = 20:1$  용액에서 30 초간 etching 하여 native oxide 를 제거
- 2) 증류수로 세척
- 3) Acetone 용액에서 초음파세척기로 10분간 세척

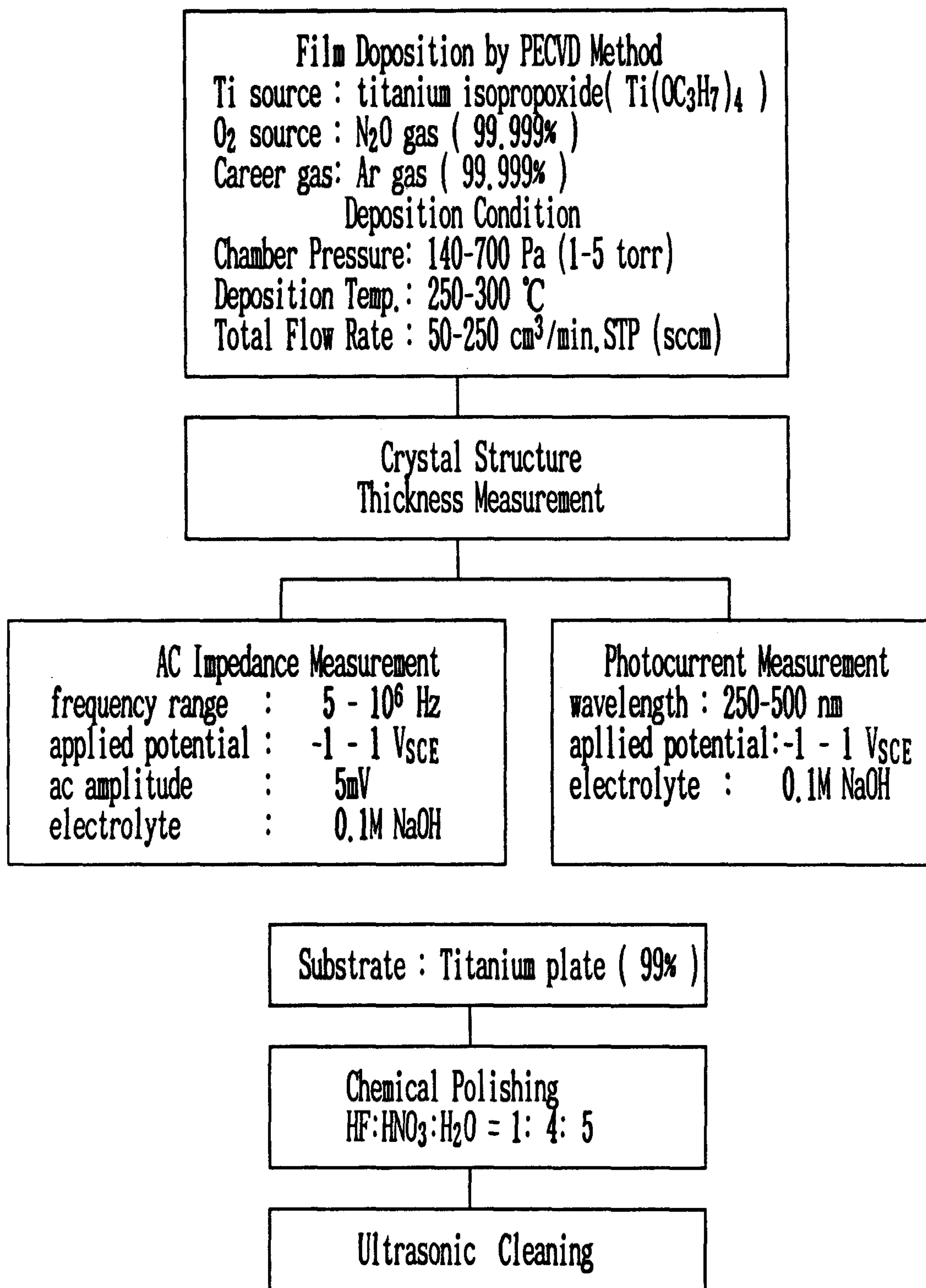


Fig. 9. Flow chart for experimental procedure.

#### 4) 건조

##### 제 3 절 플라즈마 화학증착 실험

세척된 시편을 반응관에 장입 후 N<sub>2</sub> 기체로 수차례 purging 후 Ar 기체로 purging 하였다. 시편을 10<sup>-3</sup> torr 의 진공에서 증착온도 150 °C, 250 °C, 350 °C 로 가열한 후 일정하게 유지시키면서 반응관내 압력을 일정하게 유지시켰다. RF power 를 켜고 reflecting power 를 0 으로 되도록 안정시킨후 TIP 와 N<sub>2</sub>O 를 동시에 유입시켜 증착실험을 시작하였다. 증착실험이 끝나면 TIP 를 잡고 Ar 과 N<sub>2</sub>O 기체상태에서 5 분간 post-treatment 를 하였다. RF power 를 차단한 다음 반응관을 서서히 냉각하여 상온에 이르면 N<sub>2</sub> 기체로 수 차례 purging 후 N<sub>2</sub> 기체를 유입시켜 대기압으로 유지한 다음 시편을 얻었다.

##### 제 4 절 증착층의 두께 및 굴절률 측정 과 결정화 조사

TiO<sub>2</sub> 박막의 두께와 굴절률은 Gartner's manual ellipsometer (model L-117) 를 사용하여 측정하였다. Ellipsometer 의 incident beam 은 He-Ar laser 이며 파장은 632.8 nm 이다. TiO<sub>2</sub> 박막의 결정화 정도를 조사하기 위하여 TEM(JEOL Model 200EX) 을 이용하여 전자회절패턴을 얻었다.

##### 제 5 절 증착층의 AC-임피던스 측정

PECVD 로 증착된 titanium oxide 박막의 전기화학적 성질을 측정하기

위하여 Fig. 10 과 같이 Solartron Electrochemical Interface (Model SI 1286) 과 Solartron Frequency Response Analyser (Model SI 1255) 와 이에 연결된 flat cell(EG&G KO235) 에서 행하여졌다. 기준전극 (reference electrode) 으로서 saturated calomel 전극을 사용하였고 보조전극 (counter electrode) 으로는 백금망을 사용하였다. 이때 인가전위는  $-1 V_{SCE}$  에서  $1 V_{SCE}$  까지 변화시켰으며 교류전압의 진폭은 5mV, 측정주파수를 0.1 - 100000 Hz 범위에서 변화시키며 0.1 M NaOH 용액에서 임피던스를 측정하였다. 실험에 사용된 0.1M NaOH 용액은 용존산소의 영향을 제거하기 위해 24시간동안  $N_2$  기체로 bubbling 을 하였다.

#### 제 6 절 증착층의 광전류 측정

광전류 (photocurrent) 와 암전류 (dark current) 를 측정하기 위하여 Fig. 11 과 같이 장치를 구성하였다. 광원 (light source) 으로는 200 watt mercury lamp (Oriol 66028) 를 사용하였으며, 광의 산란 및 자외선의 손실을 줄이기위하여 광이 조사되는 부분에 window로써 quartz glass 를 이용하였다. 용액에 일정한 시편 노출면적을 갖게하고, 불필요한 반응을 억제하기 위해 teflon holder 를 사용하였다. 기준전극과 보조전극은 ac 임피던스 측정시와 동일한 것을 사용하였다.

단파장 (monochromatic light) 의 광이 조사되었을 때, 인가전위에 따른 광전류 변화를 관찰하기위해 monochromator (Thermo Jarrel Ash 82-477) 를 사용하였다. 이 경우 파장은 320 nm 로 고정시켰으며 EG&G Potentiostat /Galvanostat (Model 5208) 를 사용하여 인가전위를  $-1 \sim 1V_{SCE}$  범위로 cyclic voltametry 실험을 행하며 광전류를 측정하였다.

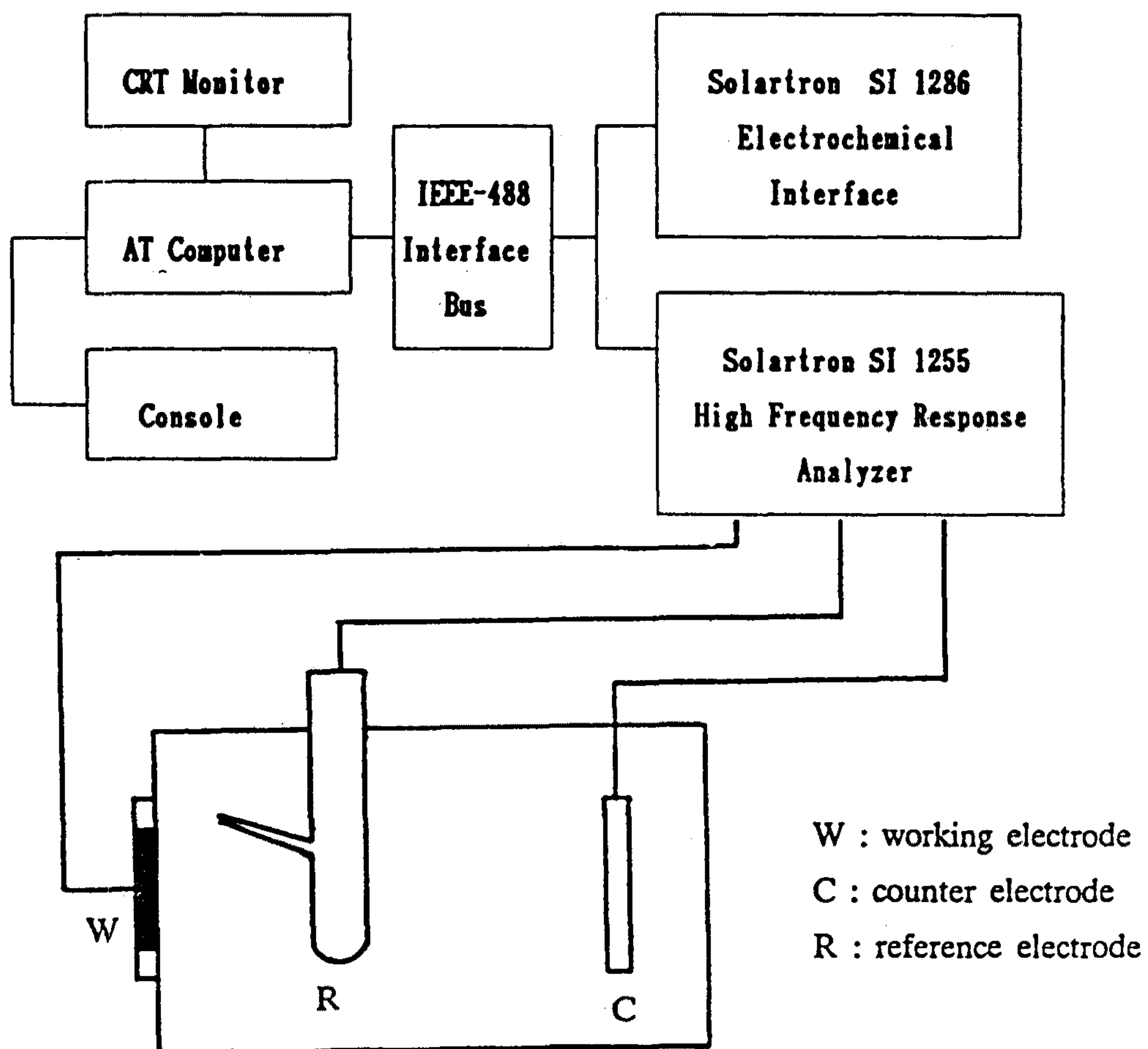


Fig. 10. Schematic diagram of AC impedance measurement apparatus.

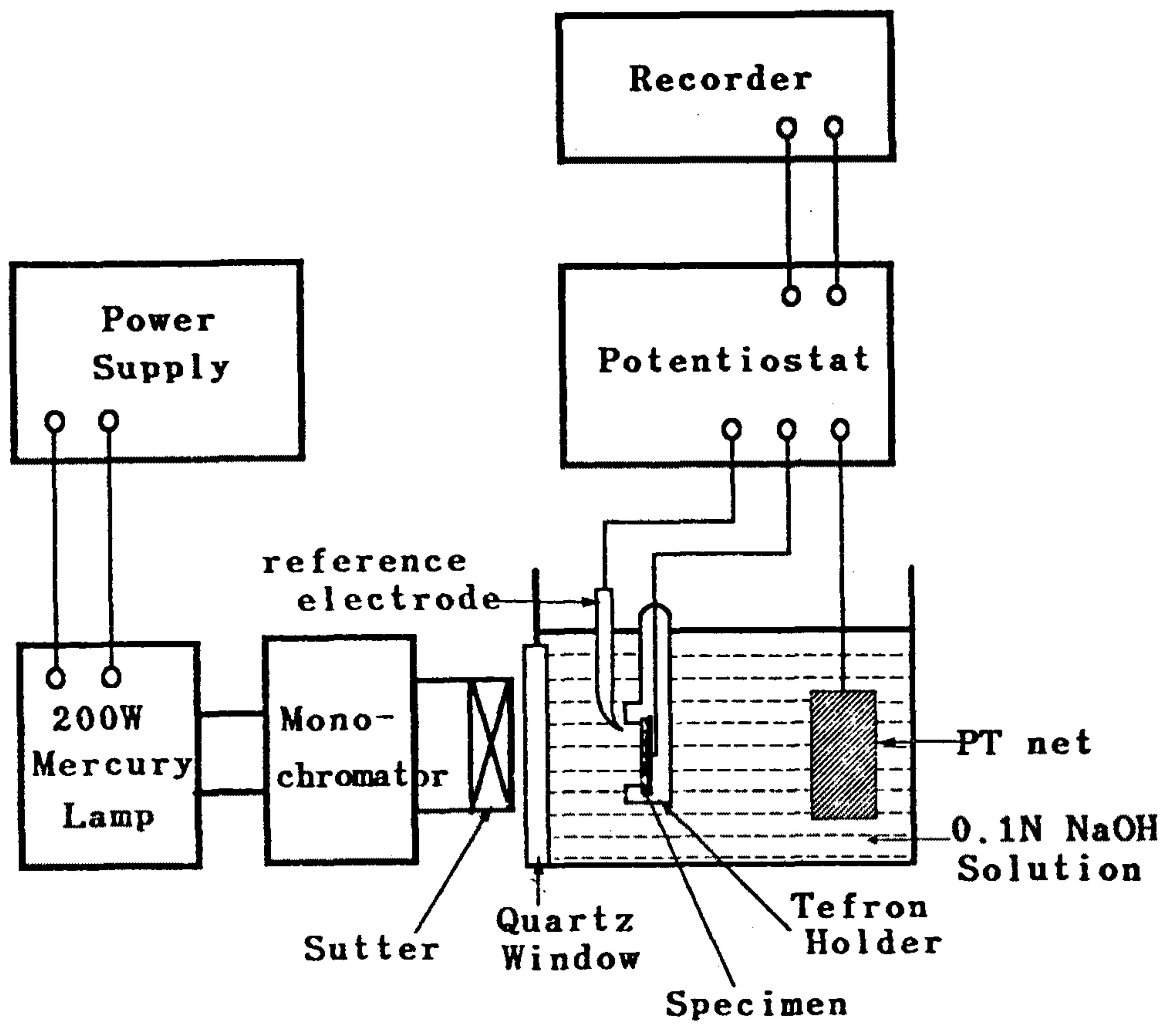


Fig. 11. Schematic diagram of photocurrent measurement apparatus.



파장에 따른 광전류의 변화를 관찰하기 위해 monochromator 를 이용하여 광의 파장을 250 - 500 nm 까지 변화시키며 광전류를 측정하였다. 이 경우 인가전위는 0 V<sub>SCE</sub> 였다. 위의 모든 측정은 기계식 셔터를 사용하여 일정시간 동안 광이 조사되도록 하였다.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 증착 시간에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께변화

Fig. 12 에 ellipsometer 를 이용하여 얻은 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께를 증착시간의 변화에 따라 나타내었다. 이때 증착 조건은 증착온도 250 °C, Ar 80 cc/min, N<sub>2</sub>O 80 cc/min, TIP 입력분율 0.1, 반응관 압력 1 torr, RF power 10 watt 로 유지하면서 플라즈마화학증착 실험을 하였다. Fig.12 에 서 볼 수 있듯이 titanium oxide 박막의 두께는 증착시간에 따라 직선적으로 증가하고있음을 보여준다. 일반적으로 PECVD 방법을 사용하여 증착시 증착속도는 0.1 - 0.3 nm 의 범위로 알려져 있다. 본 연구에서의 증착속도는 약 0.3 nm / s 의 범위였다. 일반적으로 ellipsometer 는 박막의 두께가 1  $\mu$ m 이상되는 경우와 굴절률이 큰 경우에는 박막의 두께를 평가하는 경우 상당한 오차를 유발할 수 있으므로 주사전자현미경을 사용하여 ellipsometer 에서 구한 두께를 확인하였다. Fig. 13 는 전형적인 TiO<sub>2</sub> 증착층의 주사전자현미경 사진으로 (a) 는 증착층의 표면상태, (b) 는 단면을 각각 나타내고 있다. 증착층의 표면은 매우 평활하나 미세한 구멍들이 있음을 보여주고 있다. 이는 증착 반응시 ion bombardment 와 기상에서 일어나는 homogeneous reaction 의 영향이라고 생각되어진다. 여러한 파면을 관찰한 결과 증착층의 두께는 0.2  $\mu$ m 에서 1.3 $\mu$ m 정도로 ellipsometer 로 측정한 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

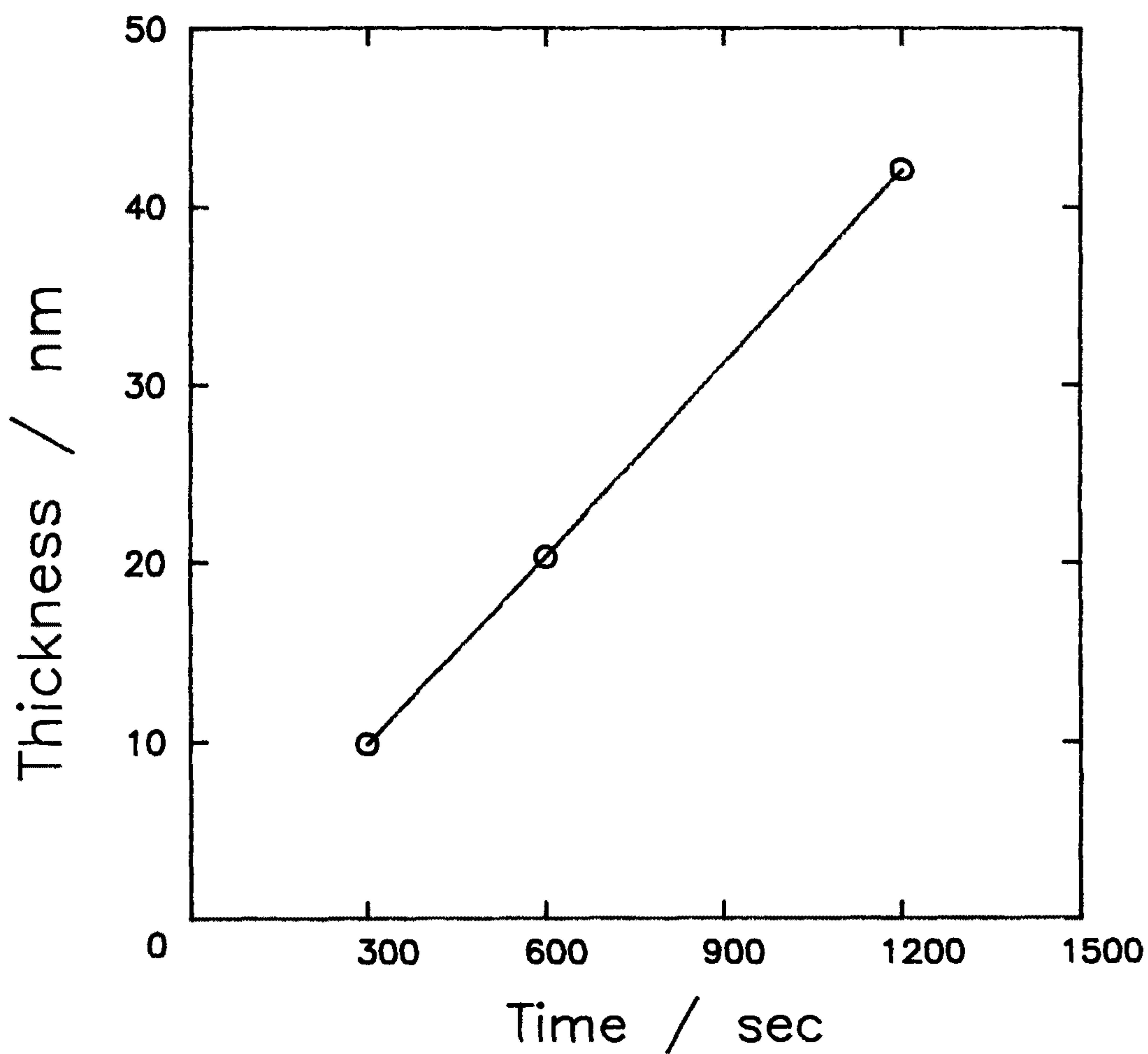


Fig. 12. Plots of film thickness versus deposition time. Deposition temperature : 250 °C, reactor pressure : 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 1, RF power: 10 watt.

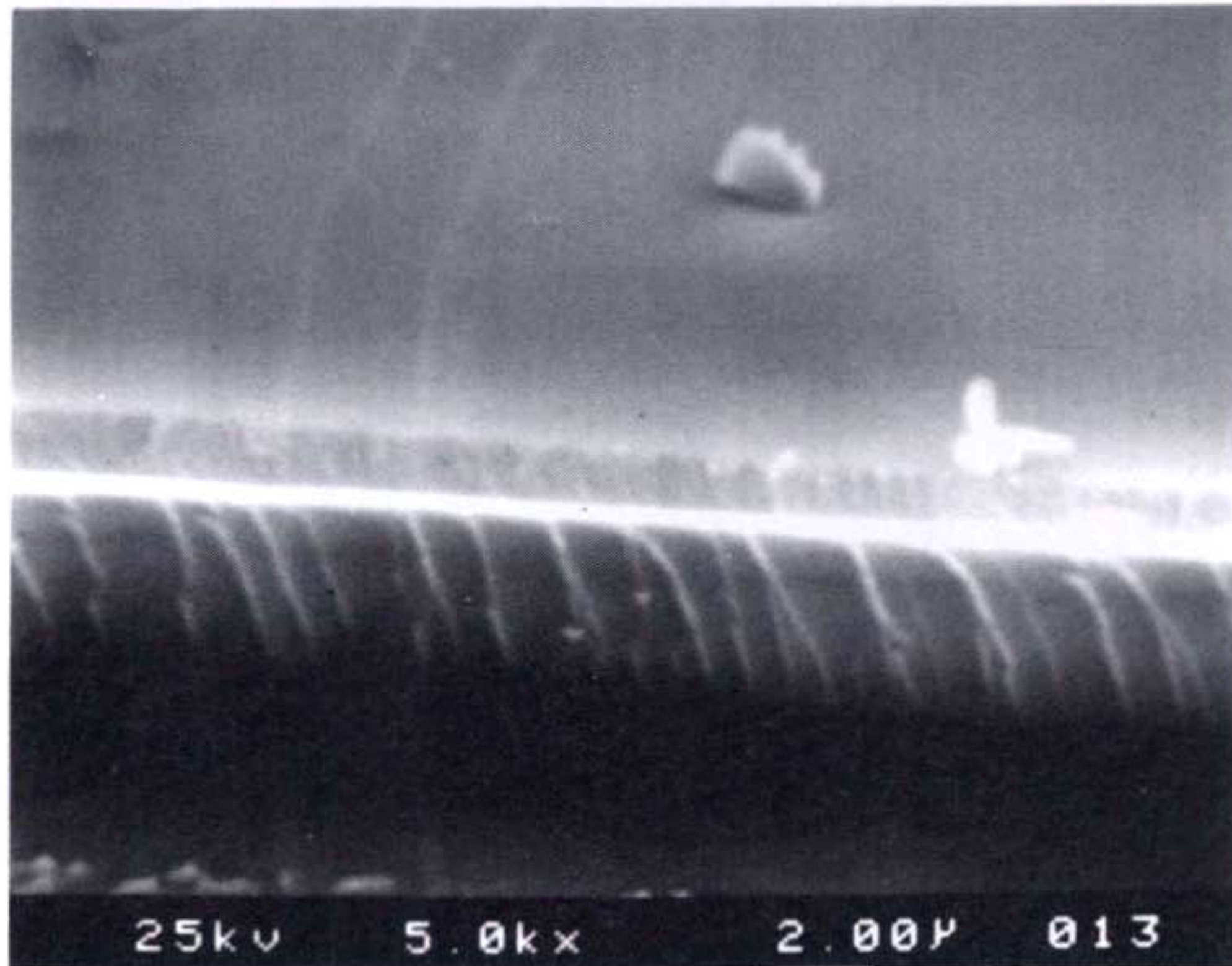
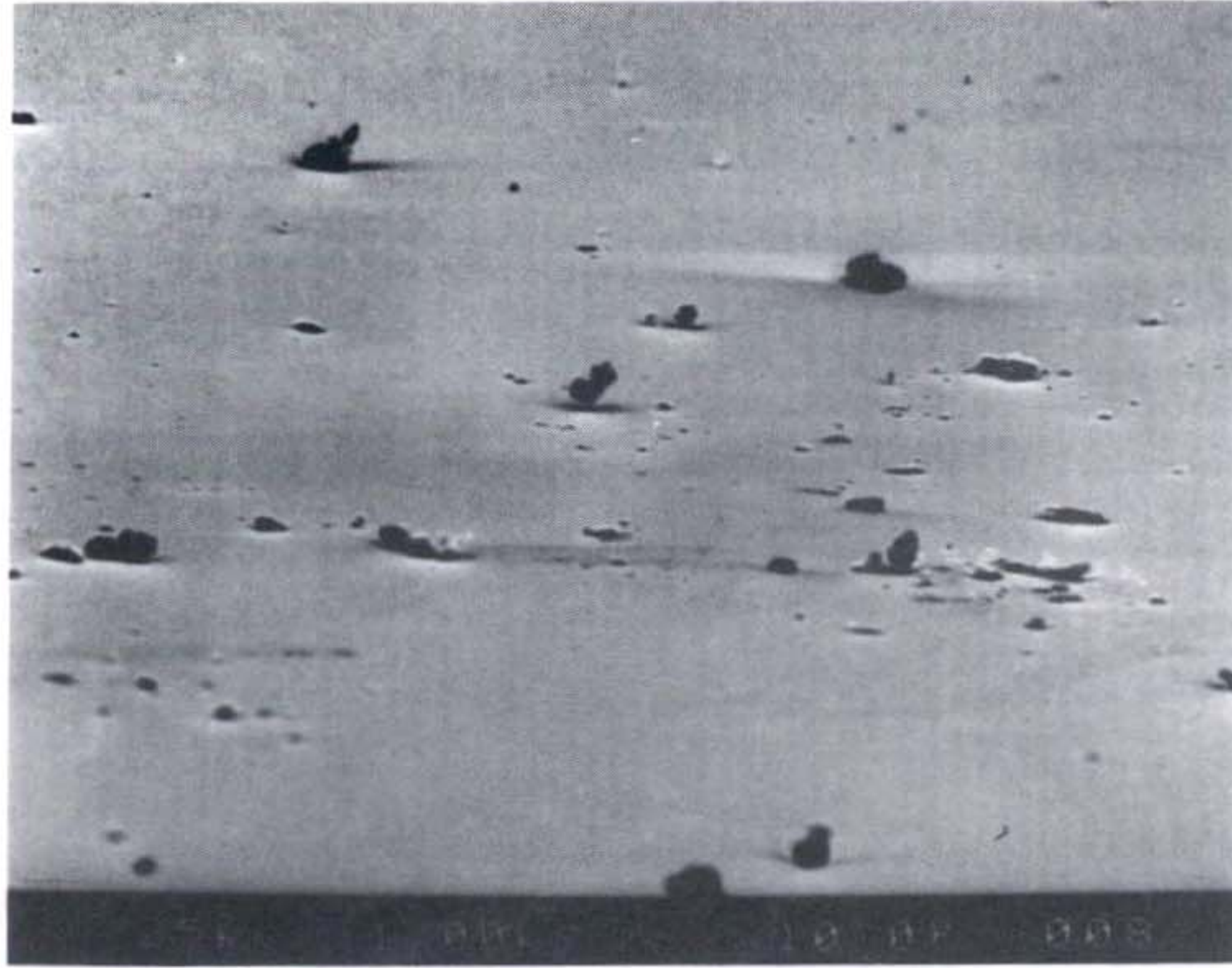


Fig. 13. Typical scanning electron micrograph of the  $\text{TiO}_2$  film deposited by PECVD method showing (a) surface morphology (b) cross section.

## 제 2 절 TiO<sub>2</sub> 증착층의 굴절률

Fig. 14 은 증착온도에 대한 굴절률의 변화를 나타낸 것으로 이때의 증착 조건은 증착온도 250 °C, Ar 80 cc/min, N<sub>2</sub>O 120 cc/min, TIP 입력분율 1, 반응관 압력 1 torr, RF power 10 watt 이다. 일반적으로 모재 표면의 온도는 이온, radical, 중성입자들의 모재 표면에서 화학적반응에 큰 영향을 주게되므로 증착온도는 증착된 박막의 물성에 큰 영향을 준다. Fig. 14 는 증착온도의 증가에 따라 굴절률이 증가하는 것을 보여주고 있다. 굴절률은 조성과 밀도의 함수로서 증착온도가 높을수록 표면반응의 활성화로 인해 증착층내의 탄소량과 수산화기가 감소하며, 결정화의 증가와 미세구조의 치밀하게 됨에 따라 증가한다. 증착시간이 굴절률에 미치는 영향에 대하여 Fig. 15 는 증착시간 증가에 따라 굴절률의 변화가 거의 없음을 보여준다.

## 제 3 절 TiO<sub>2</sub> 증착층의 결정화 조사

일반적으로 플라즈마 화학증착법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하는 경우 200 °C 이하에서는 비정질 상태이며, 250 °C 이상에서는 anatase 가 결정화되며, 400 °C 이상에서는 rutile 이 생성되기 시작하며, 700 °C 이상에서는 rutile 로 모두 천이된다고 알려져있다[19].

Fig. 16 은 Ar 70 cc/min, N<sub>2</sub>O 130 cc/min, RF power 25 watt, TIP 입력분율 0.1, 증착온도 250 °C 의 증착조건에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막에 대한 회절 패턴으로 ring 패턴을 보여주고 있다 이것은 증착된 박막이 다결정임을 나타내고 있다. 박막의 형성과정에 있어 비정질에서 결정질로의 천이과정은 grain 의 크기와 밀접한 관계가 있다. Grain 의 크기가 작을 경우 Fig.16 과

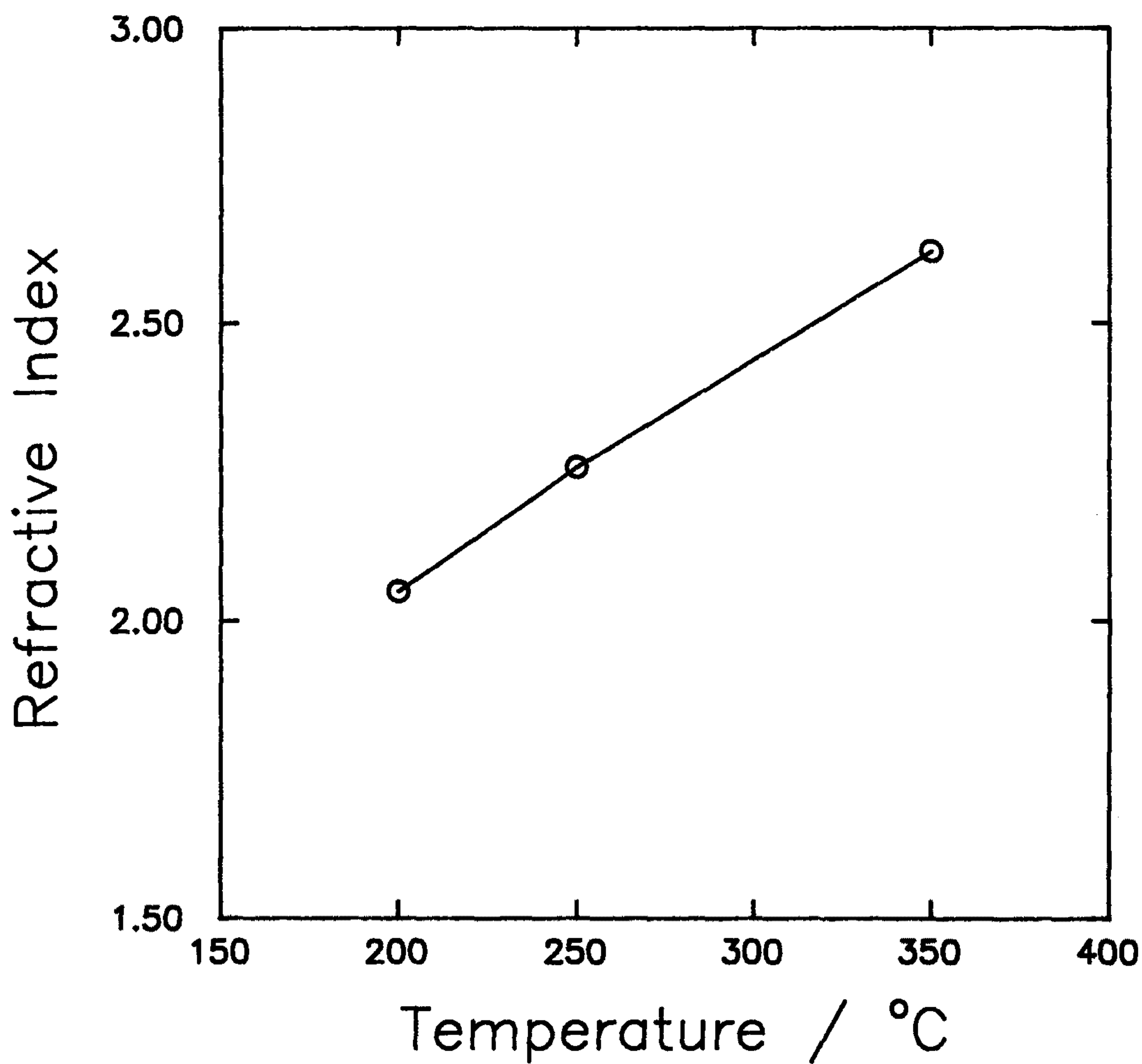


Fig. 14. Plot of refractive index versus deposition temperature. Deposition time: 1800 s, reactor pressure: 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 0.6, RF power: 10 watt.

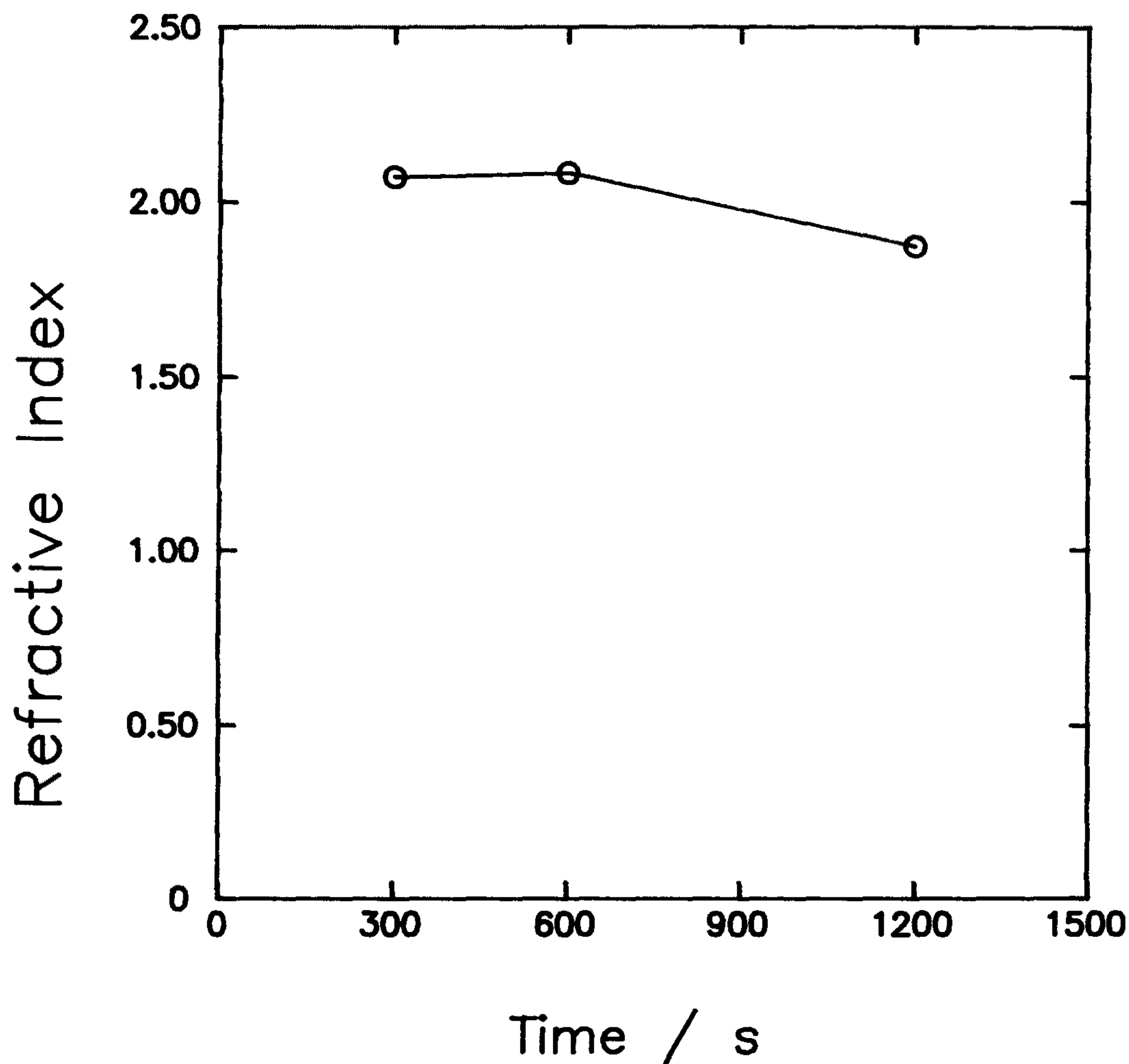


Fig. 15. Plot of refractive index versus deposition time. Deposition temperature: 250 °C, reactor pressure : 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 1, RF power: 10 watt.



Fig. 16. Typical electron diffraction pattern of the  $\text{TiO}_2$  film deposited by PECVD method.



같이 ring 패턴이 나타난다. 비정질의 경우는 ring 이 넓게 중복되어 나타난다.

#### 제 4 절 TiO<sub>2</sub> 증착층의 임피던스 해석

임피던스 data 를 해석하려면 우선 이론적 접근을 통해 적절한 등가회로를 구성하고 각 성분의 물리적 의미를 추정해야 한다. 전기화학 cell 에서 일어나는 현상에 대해 Fig. 7 과 같은 일반적인 등가회로를 구성할 수 있다. 그러나 이러한 복잡한 등가회로로부터 ac 임피던스 data를 해석하기 곤란하므로 적당한 가정을 통해 등가회로를 단순화 해야한다.

0.1 M NaOH 용액에서 얻은 전형적인 TiO<sub>2</sub> 증착층의 Bode plot (Fig.17) 으로부터 단순화한 등가회로를 구성할 수 있었으며 구성되어진 등가회로의 각 성분 (C or R) 들과 겉보기 임피던스 (apparent impedance) 는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\begin{aligned}
 Z &= Z_{re} - jZ_{im} \\
 &= R_0 + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (45)
 \end{aligned}$$

여기서  $Z_{re}$  는 real 임피던스,  $Z_{im}$  는 imaginary 임피던스,  $j$  는 imaginary 상수,  $R_0$  는 전해질 저항이고  $\omega$  는 각 주파수를 가리킨다. 이때  $C$  와  $R$  은 다음과 같은 관계를 이용하여 계산하였다.

$$C = \frac{Z_{im}}{\omega [ (Z_{re} + R_0)^2 + Z_{im}^2 ]} \quad (46)$$

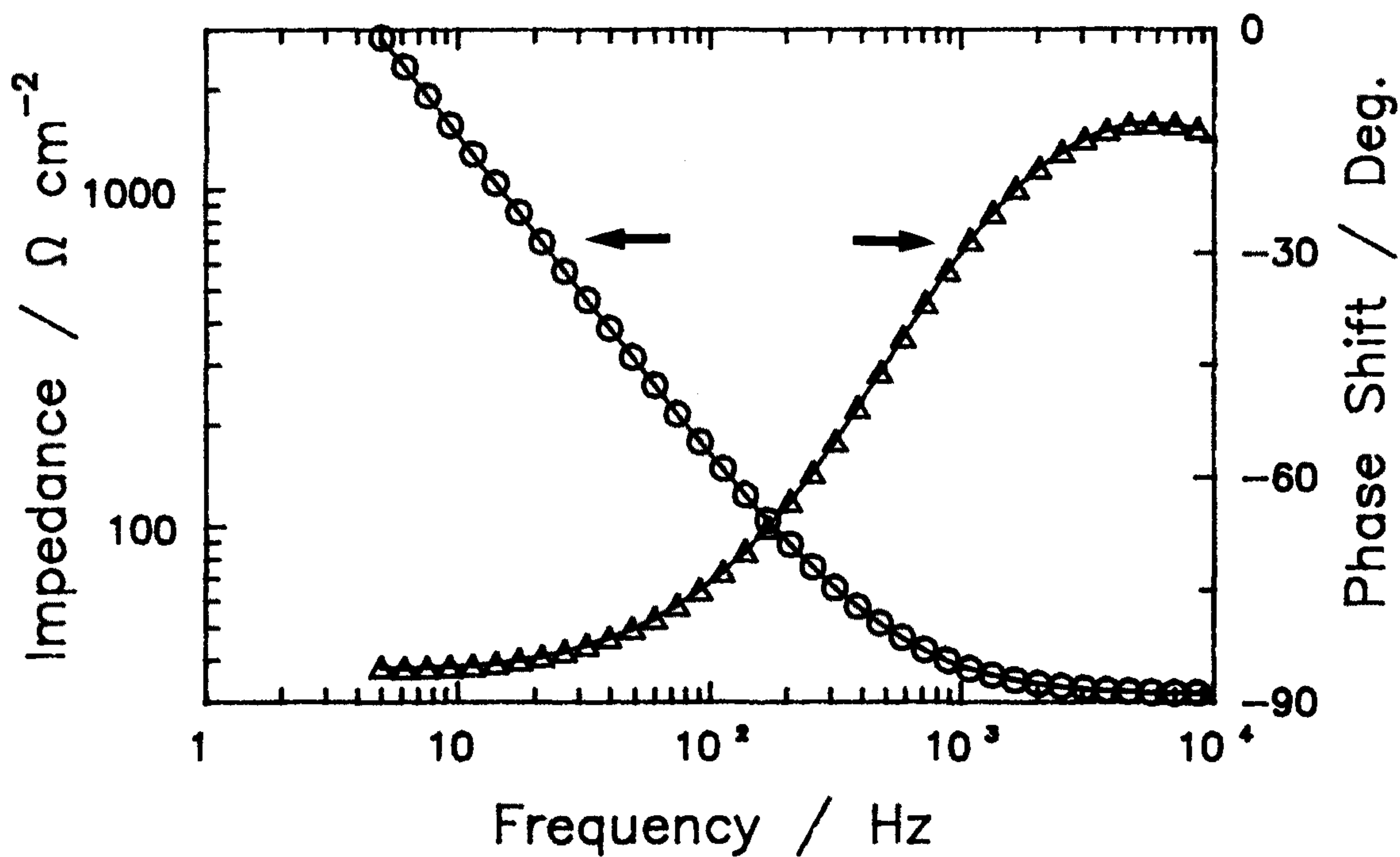


Fig. 17. Typical Bode plots for the TiO<sub>2</sub> films deposited by PECVD method in a 0.1 M NaOH solution.

$$R = \frac{(Z_{re} - R_0)^2 + Z_{im}^2}{(Z_{re} - R_0)} \quad (47)$$

정전용량은 임피던스의 함수로 나타난다.

일반적으로 반도체/금속접합에서는 반도체 공핍층의 정전용량만을 고려하면되나 반도체/전해질 집합은 반도체의 공핍층에 의한 정전용량외에 반도체/전해질 계면에 존재하는 Helmholtz layer 에 대한 고려가 있어야 한다. 그러나 도우너 농도를 구할 수 있는 Mott-Schottky plot 의 기울기는 영향을 받지않는다고 알려져 있다[20]. 따라서 증착층내에 존재하는 도우너 농도를 구하기 위하여 Mott-Schottky 의 해석을 이용하였다.

#### 1. 증착 온도에 따른 임피던스 해석

Fig. 18 은 5000 Hz 에서 인가전위에 따른 정전용량의 변화를 보여준다. 인가전위가 증가함에 따라 박막의 정전용량은 증가하였다. 반도체의 정전용량은 인가전위에 따라 변화하며 이는 내부의 전하농도와 관련이 있으며 공핍층의 폭과도 관련이 있다.

반도체의 전자적 성질을 연구하기 위해서는 우선 도우너 농도를 구해야한다. 반도체/금속의 접합에서 도우너 농도는 Mott-Schottky 관계식 (44)을 이용하여 구한다.

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r q N_d A_2} (V - V_{fb} - kT/q) \quad (44)$$

위 식을 반도체/전해질의 접합에서 사용한 경우  $C_{sc} \ll C_H$ (Helmholtz

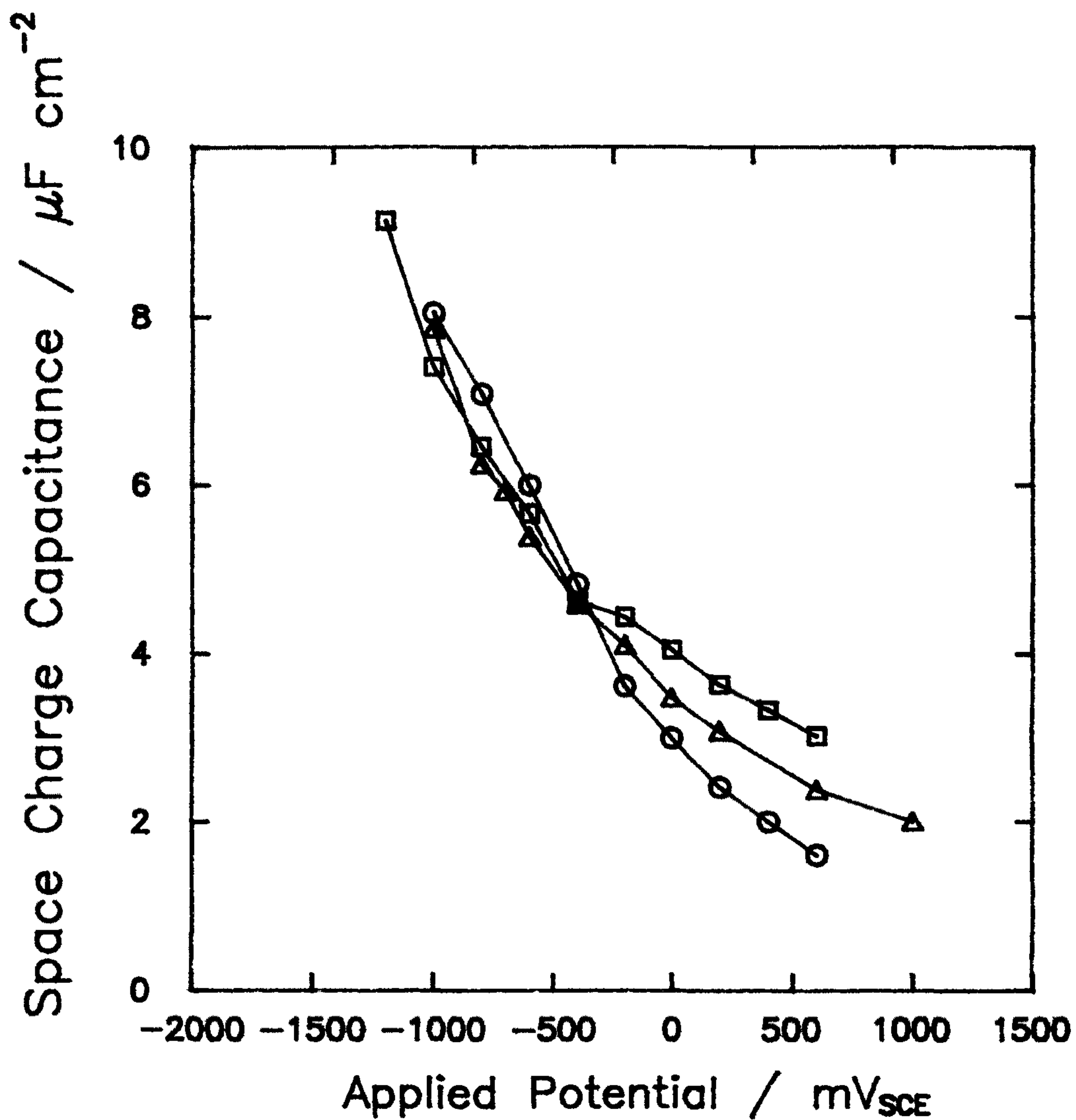


Fig. 18. Plots of space charge capacitance versus applied potential for the TiO<sub>2</sub> films deposited at : O, 150 °C; Δ, 250 °C; □, 350 °C. Deposition time: 1800 s, reactor pressure : 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 0.6, RF power: 10 watt.

layer 의 정전용량) 의 조건이 만족 되어져야 한다. 인가 전위에따른  $C_{sc}^{-2}$  의 plot 에서 기울기를 구하여  $N_d$  를 구할 수 있다. Fig. 19 는 Mott-Schottky plot 으로 여기서 도우너 농도를 구하였다. 도우너 농도는  $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  범위로 할 수 있다. Fig. 20 은 주파수에 따른 도우너 농도를 나타내었다. Fig. 21 은 주파수에 따른 imaginary permittivity 나 real permittivity 를 나타내었다. Fig.21 로부터 증착온도가 높아짐에 따라 imaginary permittivity 와 real permittivity 가 모두 감소함을 알 수 있다. Imaginary permittivity 의 감소는 dielectric loss 를 의미하며 이것은 격자결합의 감소 또는 결정화 정도의 증가에 의해서 일어난다고 알려져 있다. 이와 같이 Fig. 21 는 격자결합의 감소 또는 결정화 정도의 증가를 나타내고 있다. Fig. 20 에서와 같이 5000 Hz 에서 구한 도우너 농도에서와 Fig. 16 의 전자 현미경 회절패턴으로 증가하는 것과 일치하는 경향을 보인다.

## 2. 증착 시간에 따른 임피던스 해석

Fig. 22 는 증착층들의 인가 전위에 따른 공간전하정전용량변화를 나타내고있다. 정전용량은 약  $10^{-6} \mu\text{Fcm}^{-2}$  의 범위를 가지며 인가 전위가 증가함에 따라 박막의 정전용량은 증가하였다. 이때 증착조건은 증착온도 350 °C, RF power 25 watt, Ar 80 cc/min, N<sub>2</sub>O 100 cc/min, TIP 입력분률 0.1 이었다. Fig. 12 에서 나타낸 바와 같이 증착시간이 증가함에따라 증착층의 두께는 직선적으로 증가하며 Lee 등[7] 은 피막의 두께가 증가함에 따라 결정화 정도가 증가하고 TiO<sub>2</sub> 부동태피막의 격자결합농도가 감소한다고 보고하고있다. PECVD 방법을 이용한 TiO<sub>2</sub> 경우에도 증착층의 두께가 증가함에 따라 도우너 농도가 감소하는 효과가 나타남을 Fig. 23 , 24 로부터 알 수

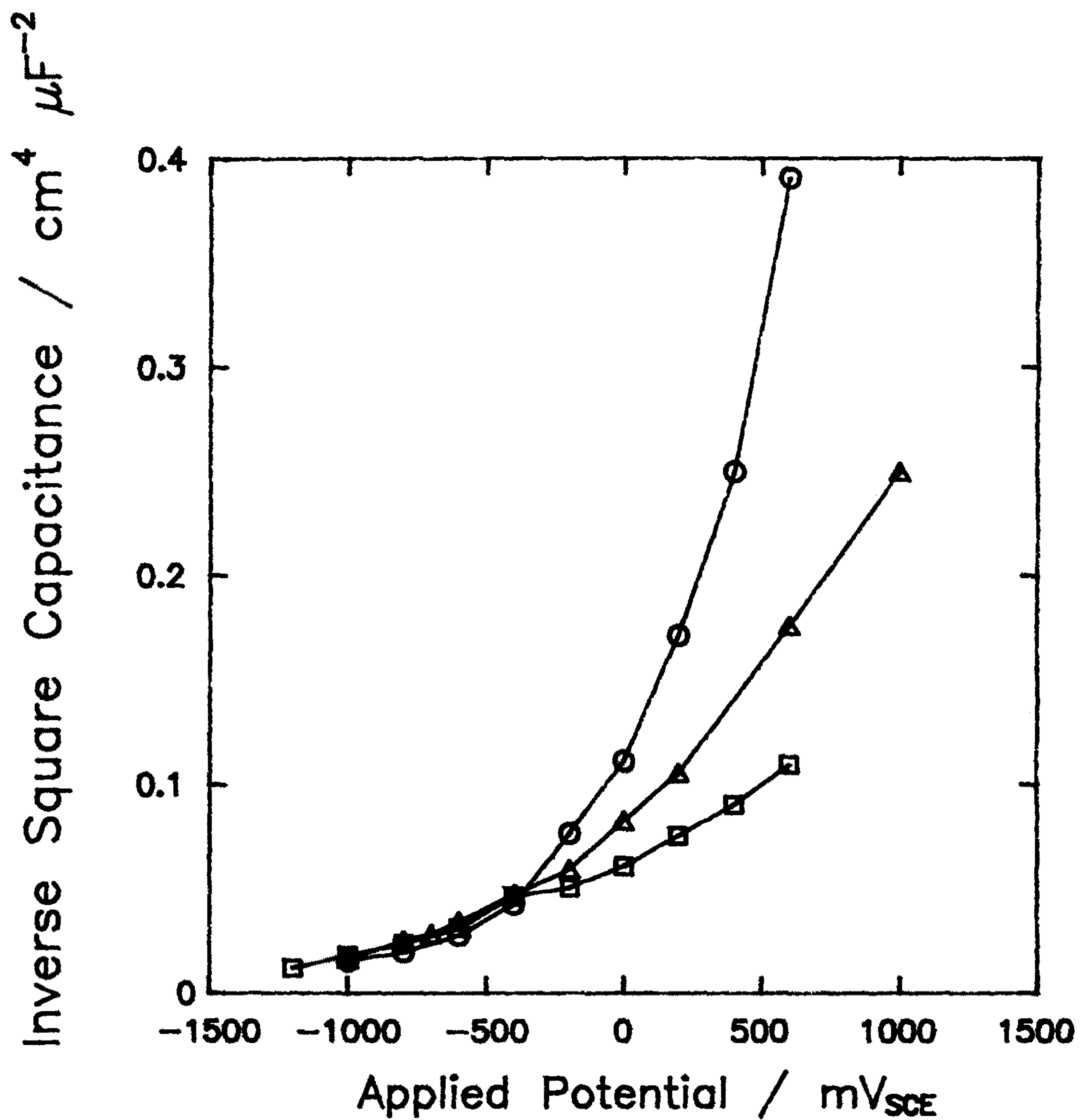


Fig. 19. Mott-Schottky plots for the  $\text{TiO}_2$  films deposited at:  $\circ$ , 150 °C;  $\triangle$ , 250 °C;  $\square$ , 350 °C. Deposition time: 1800 s, reactor pressure: 1 torr, ratio of Ar to  $\text{N}_2\text{O}$  flow rate: 0.6, RF power: 10 watt.

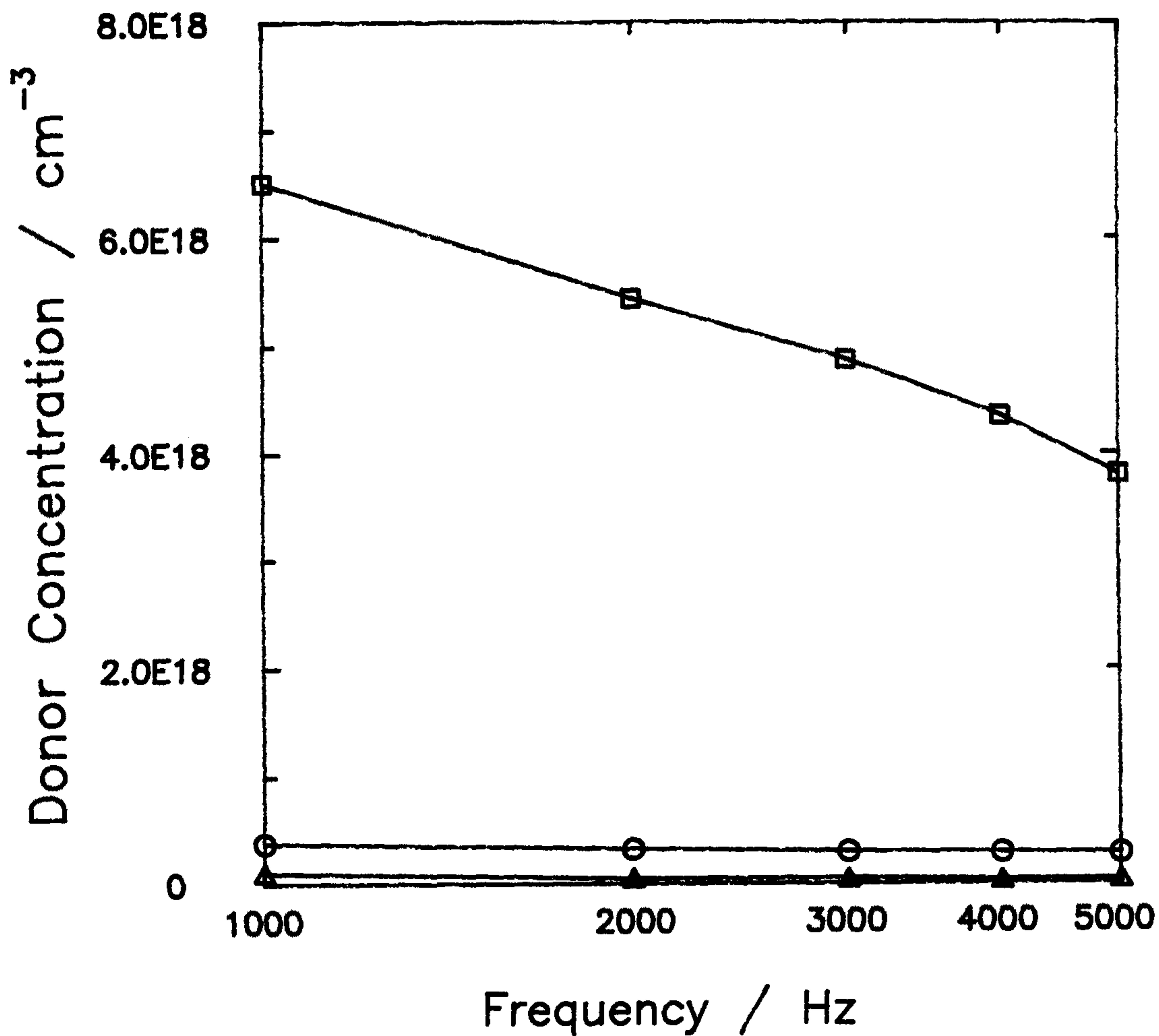


Fig. 20. Plots of donor concentration versus frequency for the  $\text{TiO}_2$  film deposited at:  $\circ$ , 150 °C;  $\triangle$ , 250 °C;  $\square$ , 350 °C. Deposition time: 1800 s, reactor pressure : 1 torr, ratio of Ar to  $\text{N}_2\text{O}$  flow rate: 0.6, RF power: 10 watt.

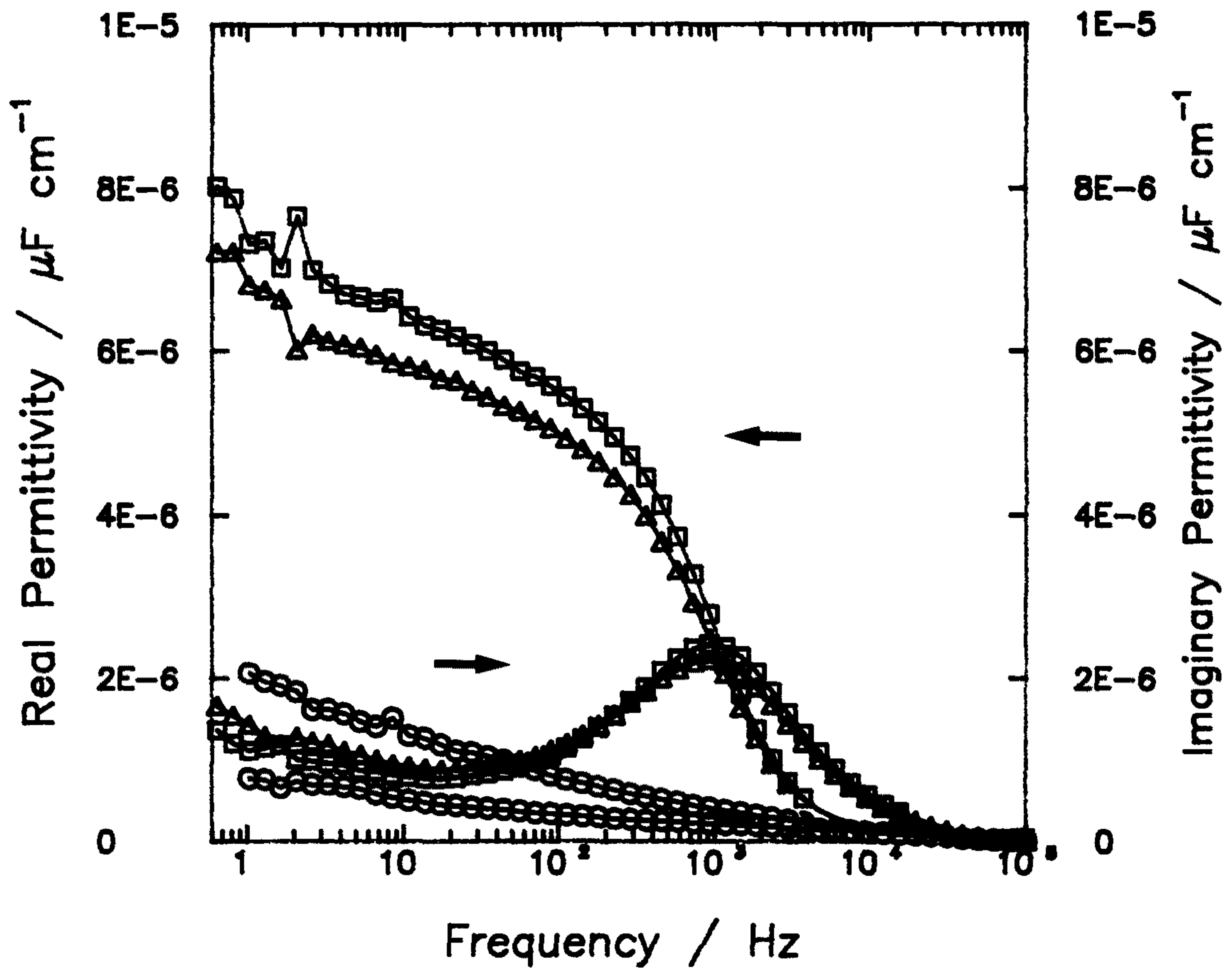


Fig. 21. Plots of permittivity versus frequency for the TiO<sub>2</sub> film deposited at :  
 O, 150 °C; Δ, 250 °C; □, 350 °C. Deposition time: 1800 s, reactor pressure : 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 0.6, RF power: 10 watt.



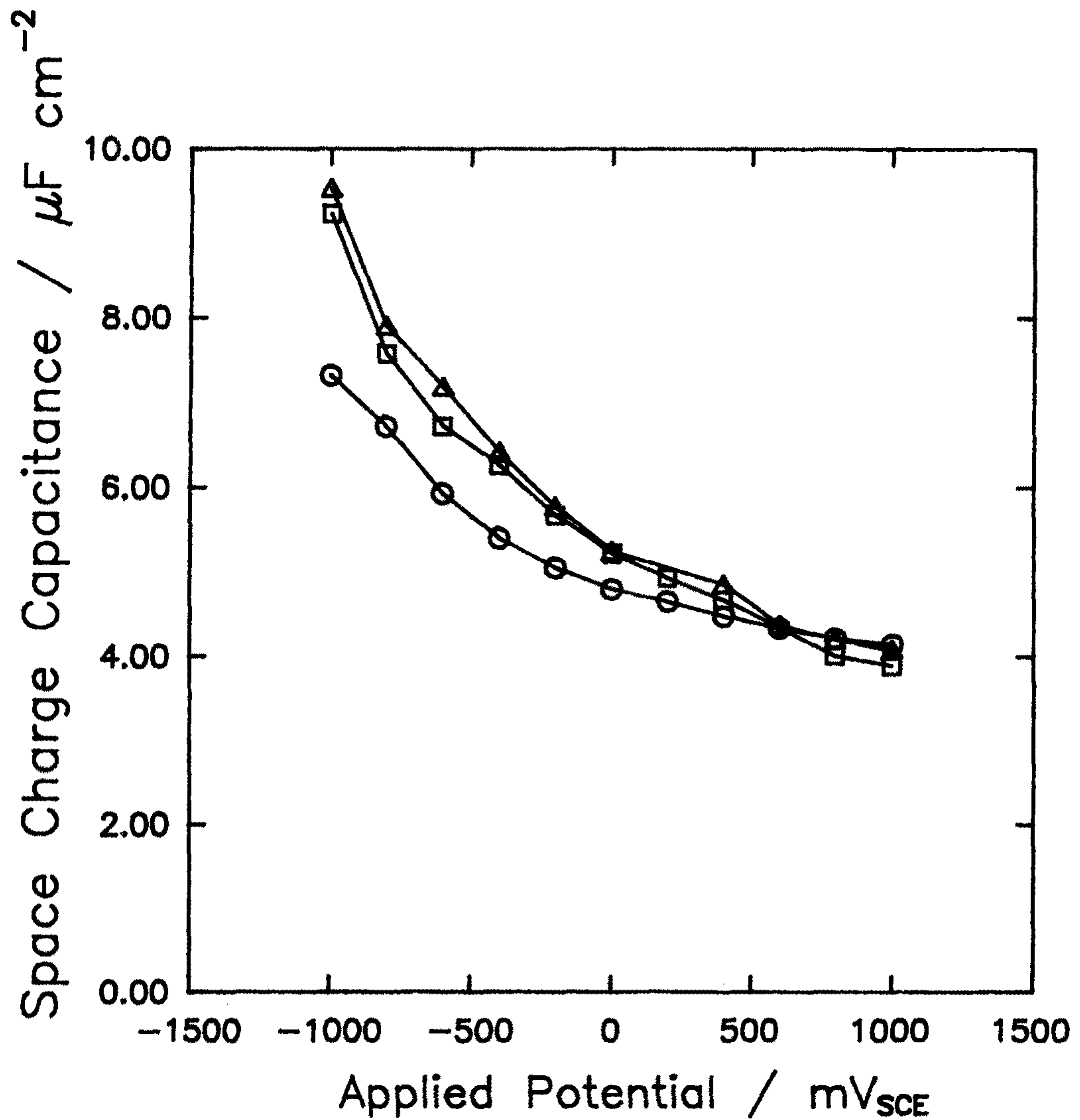


Fig. 22. Plots of space charge capacitance versus applied potential for the TiO<sub>2</sub> films deposited for: ○, 20 min; △, 40 min; □, 60 min. Deposition temperature : 250 °C, reactor pressure : 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 1 , RF power: 10 watt.

있다. 이 때 5000 Hz 에서 측정된 도우너 농도는 20, 40, 60 분간 증착된 증착층에 대해 각각  $4.42 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.68 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  였다.

본 실험에서는 증착온도는 350 °C로 anatase 가 결정화 된다고 알려져 있는 온도범위이다. 따라서 증착시간이 증가함에 따라서 도우너 농도가 감소하는 것은 다음과 같이 설명되어질 수 있다. 증착시간이 길어질수록 TiO<sub>2</sub> 증착층내의 원자재배열이 용이해져서 증착시간이 짧은것과 비교할 때 결정화 정도가 증가되어 증착층내의 격자 결함이 감소하기 때문이라고 생각된다. 이 해석은 Fig.15 의 결과에 의해 뒷받침 되어질 수 있다. Fig. 25 에서 나타내 었듯이 증착시간이 길어질수록 imaginary permittivity 와 real permittivity 가 모두 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 imaginary permittivity 의 감소는 dielectric loss 의 감소를 의미하며 이것은 격자결함 농도의 감소 또는 결정화 정도 증가에의해 일어난다.

결론적으로 일정온도에서 증착시간이 증가하면 TiO<sub>2</sub> 증착층의 두께는 직선적으로 증가하며, 도우너농도는 감소함을 알 수 있다. 이것은 TiO<sub>2</sub> 증착층의 결정화 정도의 증가와 격자결함농도의 감소에의한 것이라고 생각되어진 다. 부동태 피막에서 두께가 증가 될수록 격자결함의 농도가 감소된다고 보고된 결과와 일치하는 것을 보인다.

#### 제 5 절 TiO<sub>2</sub> 증착층의 광전류 변화

TEM 과 AC-임피던스 측정을 통해 TiO<sub>2</sub> 증착층이 결정화 되어있음을 확인하였고 도우너 농도를 구하였지만, TiO<sub>2</sub> 증착층의 bandgap 구조, 광전류 특성을 알아보기 위해 광전류 측정을 행하였다.

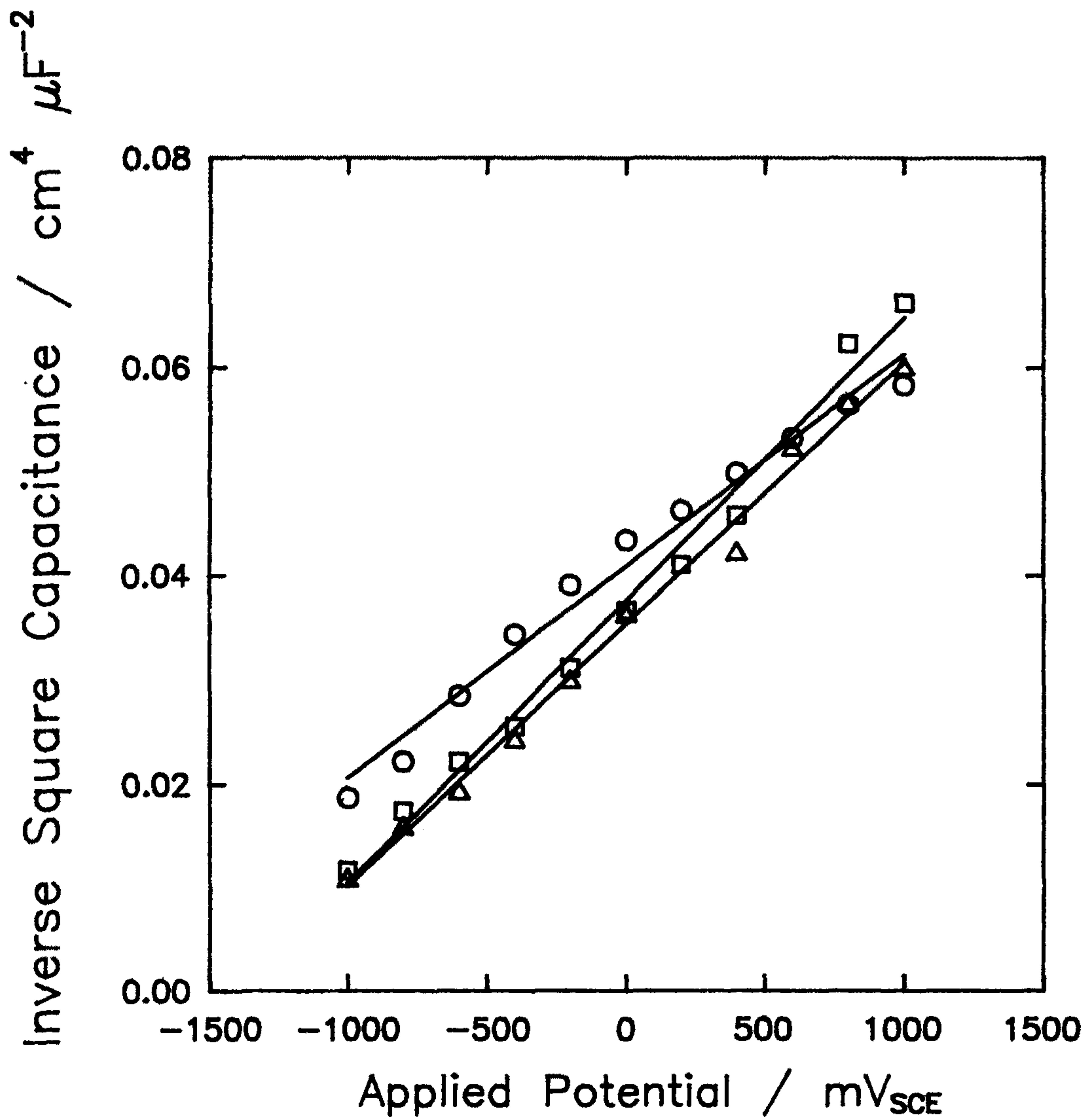


Fig. 23. Mott-Schottky plots for the TiO<sub>2</sub> films deposited for: O, 20 min; Δ, 40 min; □, 60 min. Deposition temperature : 250 °C, reactor pressure : 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 1, RF power: 10 watt.

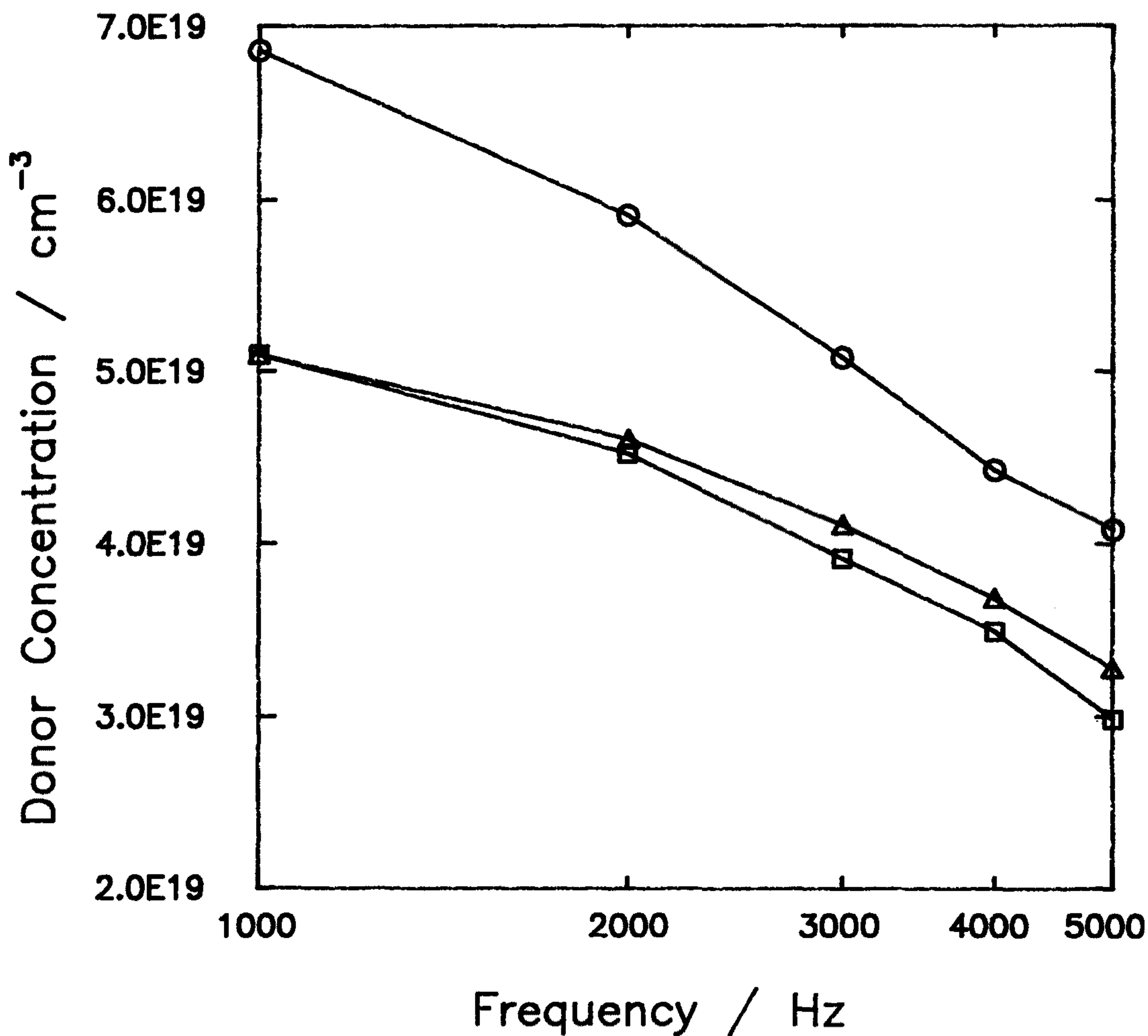


Fig. 24. Plots of donor concentration versus frequency for the TiO<sub>2</sub> film deposited for : ○, 20 min; △, 40 min; □, 60 min. Deposition temperature: 250 °C, reactor pressure : 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 1, RF power: 10 watt.

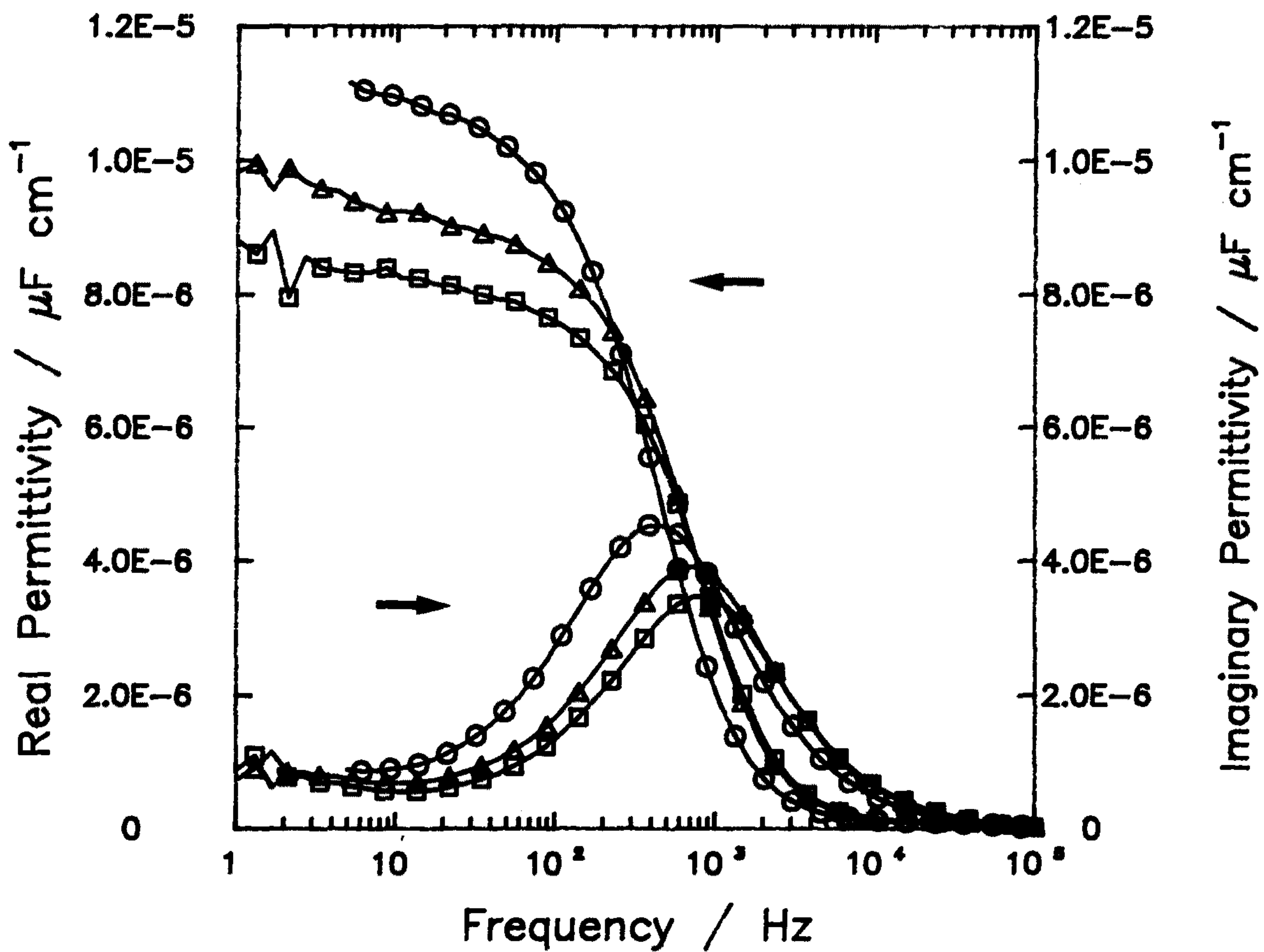


Fig. 25. Plots of permittivity versus frequency for the TiO<sub>2</sub> film deposited for: ○, 20 min; △, 40 min; □, 60 min. Deposition temperature : 250 °C, reactor pressure : 1 torr , ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 1, RF power: 10 watt.

TiO<sub>2</sub> 증착층에 광을 조사하였을 때 나타나는 시간에 따른 광전류의 개형을 Fig.26 에 나타내었다. 측정되어진 광전류는 일정 인가전위에서의 dark current 를 포함한다. 따라서 측정된 전류에서 광의 효과만에 기인한 광전류는 다음과 같은 관계로부터 구할 수 있다.

$$I_{ph} = I_{ph}'_{st} - I_{dark} \quad (48)$$

또 음극전류 spike (cathodic spike current) 는 다음과 같은 관계로부터 구할 수 있다.

$$I_{cath} = I_{cath}'_{in} - I_{dark} \quad (49)$$

### 1. 온도에 따른 광전류의 변화

Fig. 26 는 320 nm 의 단파장의 광을 조사하면서 cyclic voltametry 를 행한 결과를 나타내고 있다. 광전류의 onset potential은 약 -0.7 V<sub>SCE</sub> 로 증착 온도에 무관하게 일정하였으며 0.5 V<sub>SCE</sub> 이하의 범위에서 광전류의 크기는 증착 온도 350 °C, 150 °C, 250 °C 인 증착층의 순서였다. 반도체의 광전류는 광에 의해 발생한 전자-정공쌍이 공핍층에서 분리되는 효율에 의해 결정되며 이 효율은 정공의 lifetime  $\tau_r$  과 정공이 공핍층을 지나는데 필요한 시간  $\tau_l$  의 비에 의해 결정된다. 일반적으로 n-TiO<sub>2</sub> 단결정에서는 광효율이 최대가 되는 임계 도우너 농도가 존재하며 이것은 약 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 이며 TiO<sub>2</sub> 다결정에서의 정공확산거리  $L_p$  는 10<sup>-6</sup> cm 의 order 를 가진다고 알려져있다.

증착온도가 150°C, 250°C, 350°C 인 TiO<sub>2</sub> 증착층의 도우너 농도는

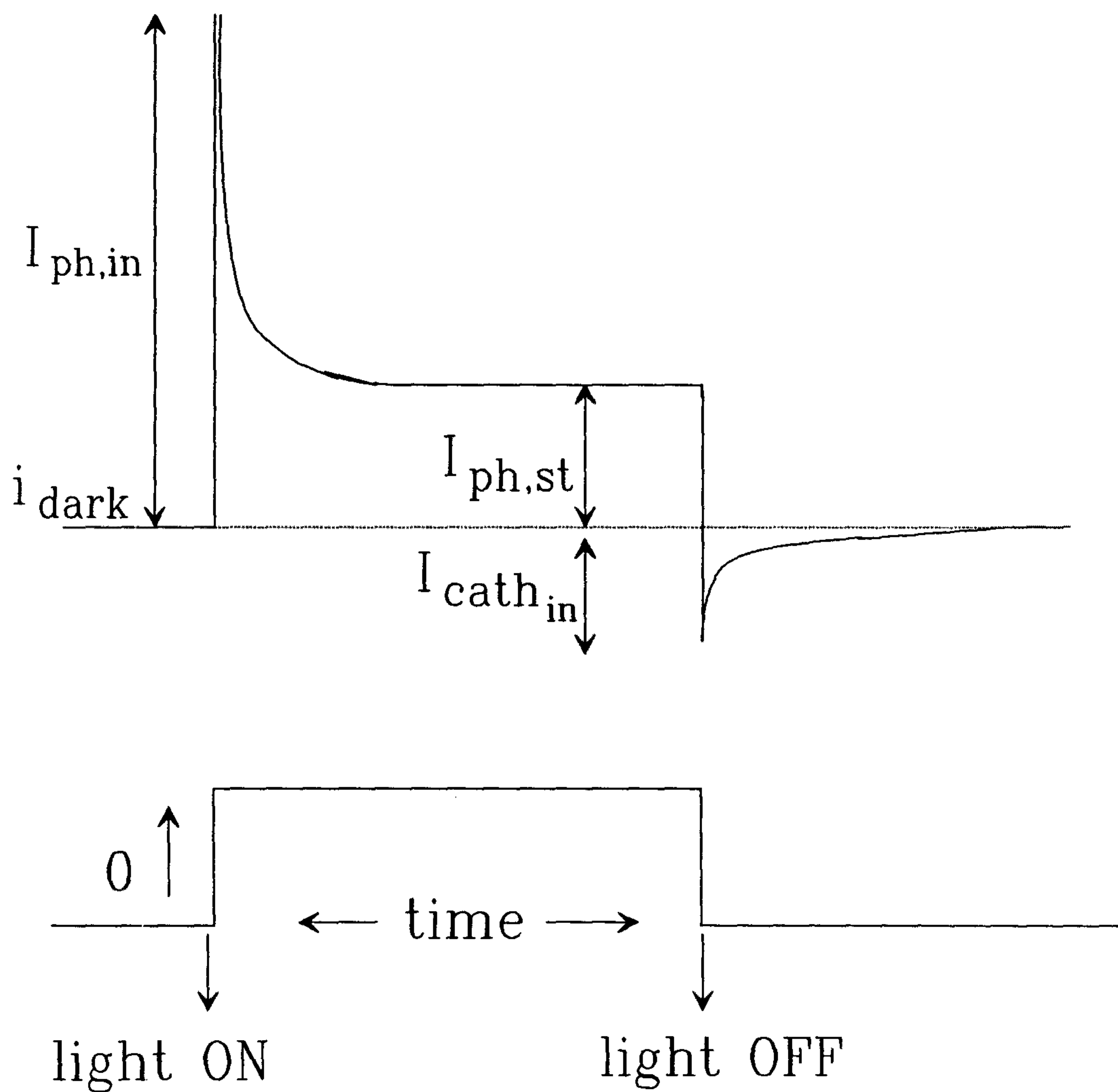


Fig. 26. Typical photoresponse transient curve of the  $\text{TiO}_2$  films in contact with 0.1 M NaOH solution.

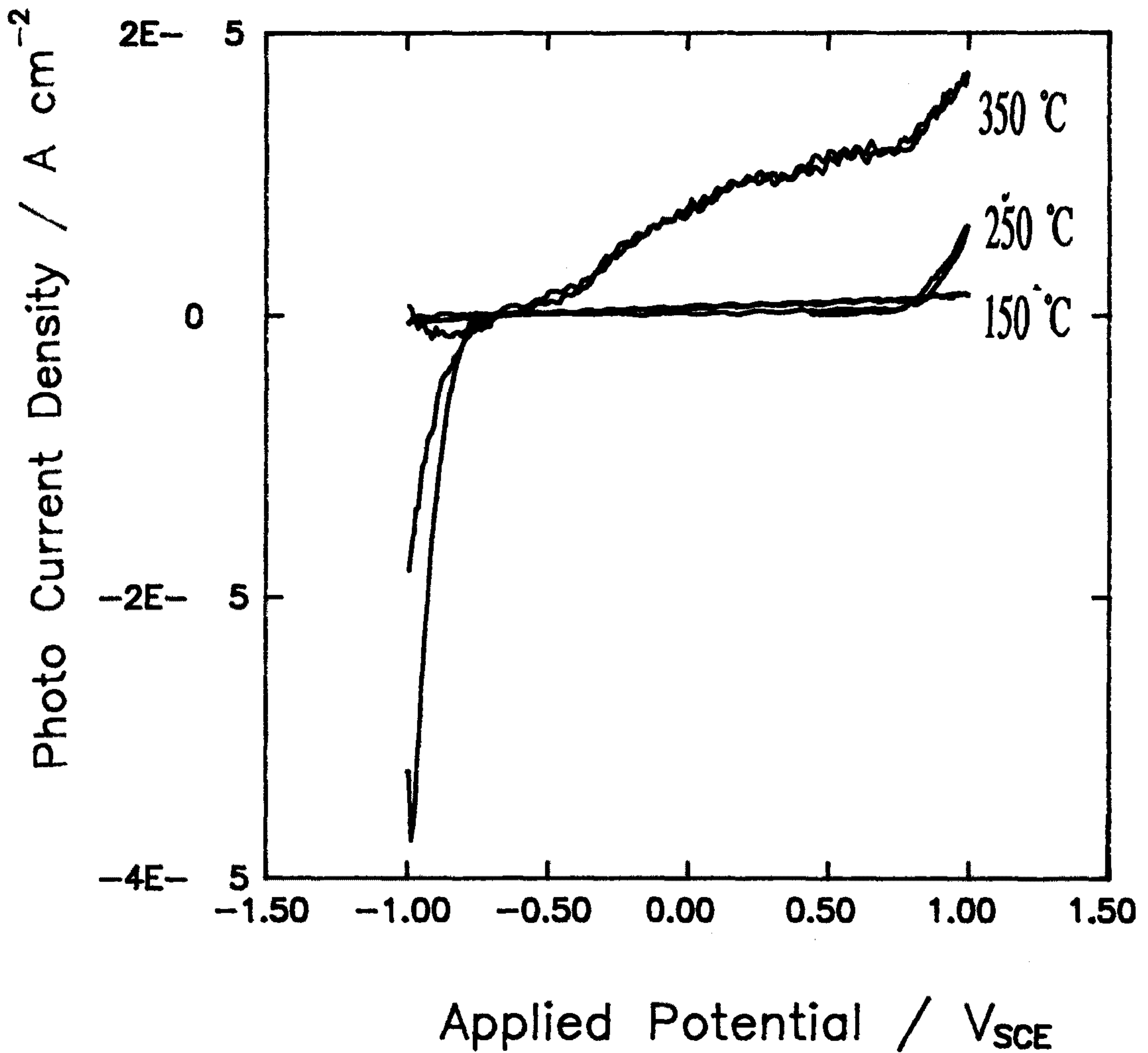


Fig. 27. Cyclic voltammogram of TiO<sub>2</sub> films deposited at various temperatures in 0.1 M NaOH solution at room temperature with a scanning rate of 20 mV s<sup>-1</sup>, measured at the monochromatic light of 320 nm. Deposition time: 1800 s, reactor pressure: 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 0.6, RF power: 10 watt.



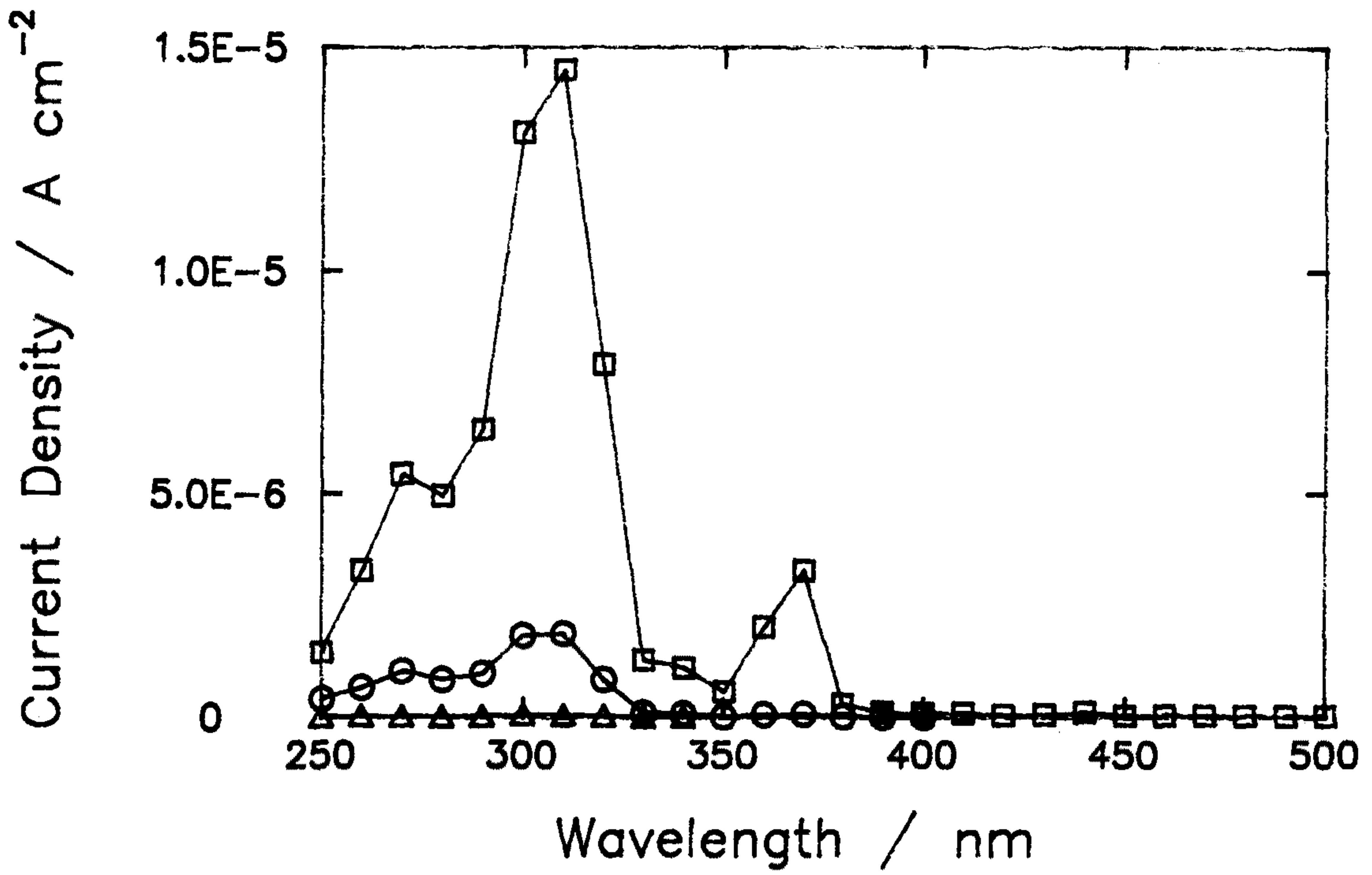


Fig. 28. Plots of photocurrent density versus light wavelength for the  $\text{TiO}_2$  films deposited at:  $\circ$ , 150 °C;  $\triangle$ , 250 °C;  $\square$ , 350 °C. Deposition time: 1800 s, reactor pressure: 1 torr, ratio of Ar to  $\text{N}_2\text{O}$  flow rate: 0.6, RF power: 10 watt.

5000 Hz 에서 각각  $2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  이며, 공핍층의 폭은 각각  $8.2 \times 10^{-6} \text{ cm}$ ,  $2.30 \times 10^{-5} \text{ cm}$ ,  $2.22 \times 10^{-6} \text{ cm}$  이다.

증착온도가 150°C, 250°C, 350°C 인 TiO<sub>2</sub> 증착층의 공핍층의 폭은 보고되어진 정공 확산거리  $L_p$  와 같거나 보다 큰 범위에 든다. 이 경우 공핍층의 폭이 증가하면 정공이 넓은 공핍층을 통과하는 과정에서 공핍층내에서 전자-정공 재결합이 일어나므로 광전류는 감소한다. 공핍층의 폭은 도우너 농도와 식 (50) 과 같은 관계를 가지며 도우너 농도가 감소할 수록 공핍층의 폭은 증가하며 광전류는 감소하게된다. 이러한 경향은 Fig. 27, 28, 29 에서 잘 나타나고 있다.

$$W = \left( \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r}{q N_d} \right)^{1/2} \phi^{1/2} = W_0 \phi_s^{1/2} \quad (50)$$

TiO<sub>2</sub> 증착층의 증착온도에 따른 bandgap 구조 변화를 알아보기 위하여 파장에 따른 광전류 측정을 행하였다. Fig. 16 은 TiO<sub>2</sub> 증착층의 입사광의 파장에 따른 광전류를 나타낸 것이다. 양극전위하에서 intrinsic 한 반도체에 bandgap 이상의 에너지를 가진 광이 조사되면 광이 투과하는 깊이에 걸쳐 광에 의한 전자-정공쌍이 형성되며 공핍층의 전기장에 의해 전자-정공쌍은 분리되어 전자는 반도체 내부로 정공은 반도체/전해질 계면으로 이동하여 광전류가 나타나게된다. 그러나 bandgap 이하의 에너지를 가진 광의 조사하에서는 전자-정공쌍이 분리되지 않으며 광전류도 관찰되지 않는다.

단결정 TiO<sub>2</sub> bandgap 은 3 eV 이며 파장으로 환산하면 420 nm 이다. 증착온도가 350 °C 인 증착층의 경우 3 eV 이하의 에너지를 가진 광의 조사하에서도 광전류가 관찰되고 있다. 이는 증착층 내의 에너지 level 이 다른 많은 도우너 level 이 존재함을 의미하며, 도우너 농도의 주파수 의존성이

큰사실에서도 확인할 수 있다 (Fig. 20).

반면 증착온도가 150 °C, 250 °C 인 TiO<sub>2</sub> 증착층들은 bandgap 이하의 에너지를 가진 광의 조사하에서는 광전류가 관찰되지 않는다. 이러한 사실은 이 증착층들은 bandgap 내에 도우너 level 이 거의 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 사실은 이 증착층들의 도우너 농도의 주파수 의존성이 거의 없다는 사실로 부터 확인할 수 있다 (Fig. 26).

증착온도가 250 °C 인 TiO<sub>2</sub> 증착층의 경우는 350 nm 이하에서는 광전류가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 bandgap 이 넓어졌기 때문이 아니라, 앞서 설명한 바와 같이 작은 도우너 농도 때문에 광효율이 감소하며 350 nm 이하의 파장에서는 광전류가 측정한계 이하로 감소되기 때문이라 생각된다. 증착온도가 150 °C 인 TiO<sub>2</sub> 증착층의 경우에 420 nm 의 파장에서 즉, 3 eV 이상의 에너지를 가진 광의 조사하에서만 광전류가 관찰되었다. 이러한 결과는 측정온도가 150 °C 인 TiO<sub>2</sub> 증착층의 bandgap 이 3 eV 라는 것을 의미한다.

## 2. 증착시간에 따른 광전류 변화

Fig. 28 은 TiO<sub>2</sub> 증착층의 입사광의 파장에 따른 광전류를 나타낸 것이다. 증착시간에 관계없이 bandgap 이하의 에너지를 가진 광의 조사하에서도 광전류가 관찰되었다. 이러한 결과로부터 TiO<sub>2</sub> 증착층의 bandgap 내에 multipul deep donor level 이 존재한다는 사실을 알수있으며 도우너 농도의 주파수 의존성이 크다는 사실로부터도 확인된다 (Fig. 24).

Fig. 29 는 320 nm 의 단파장의 광을 조사하면서 cyclic voltametry 를 행한 결과를 나타내고 있다. 광전류의 onset potential 은 약 -0.3 mV<sub>SCE</sub> 로

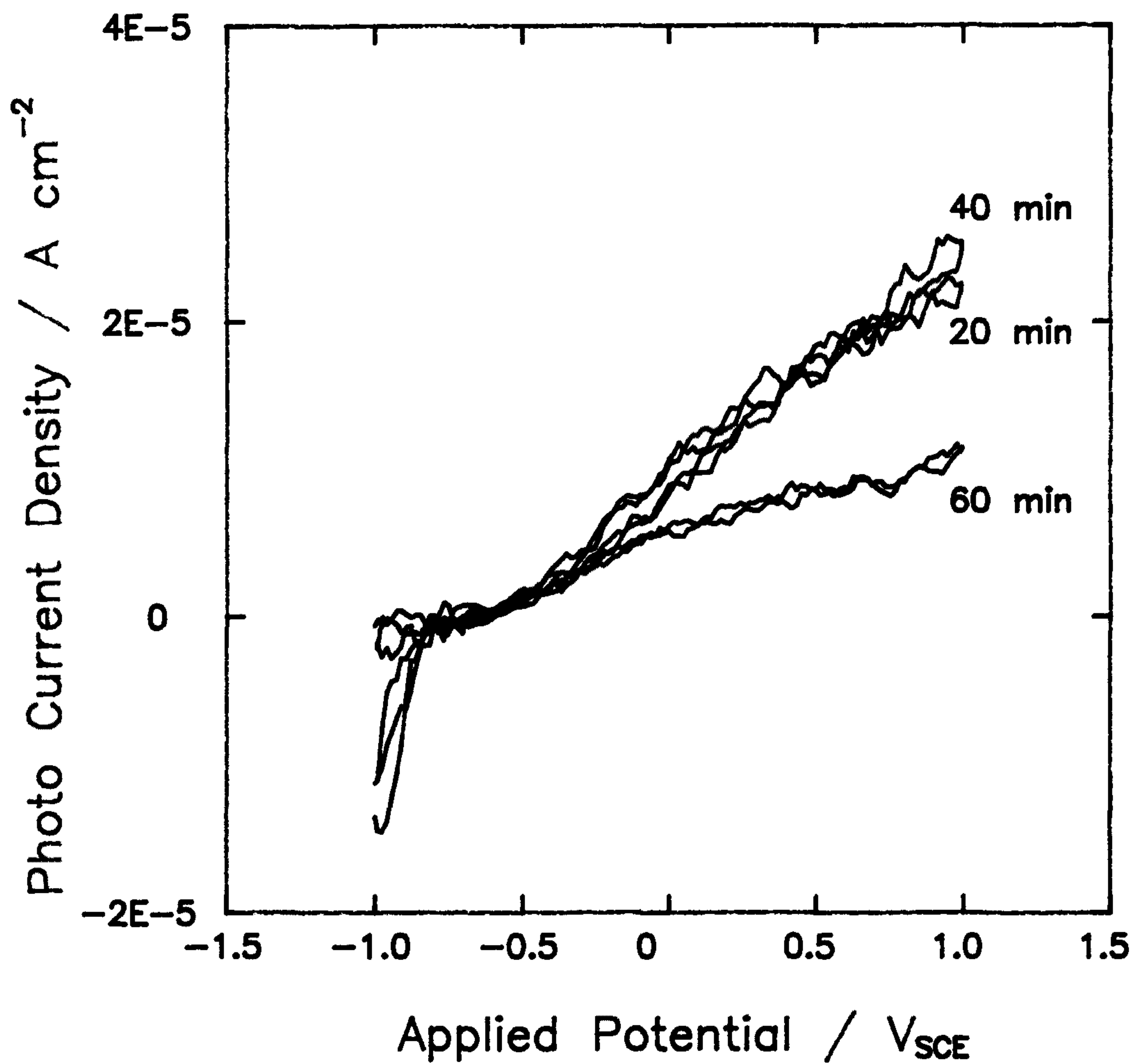


Fig. 29. Cyclic voltammogram of TiO<sub>2</sub> films deposited for various times in a 0.1 M NaOH solution at room temperature with a scanning rate of 20 mV s<sup>-1</sup>, measured at the monochromatic light of 320 nm. Deposition temperature: 250 °C, reactor pressure : 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 1, RF power: 10 watt.

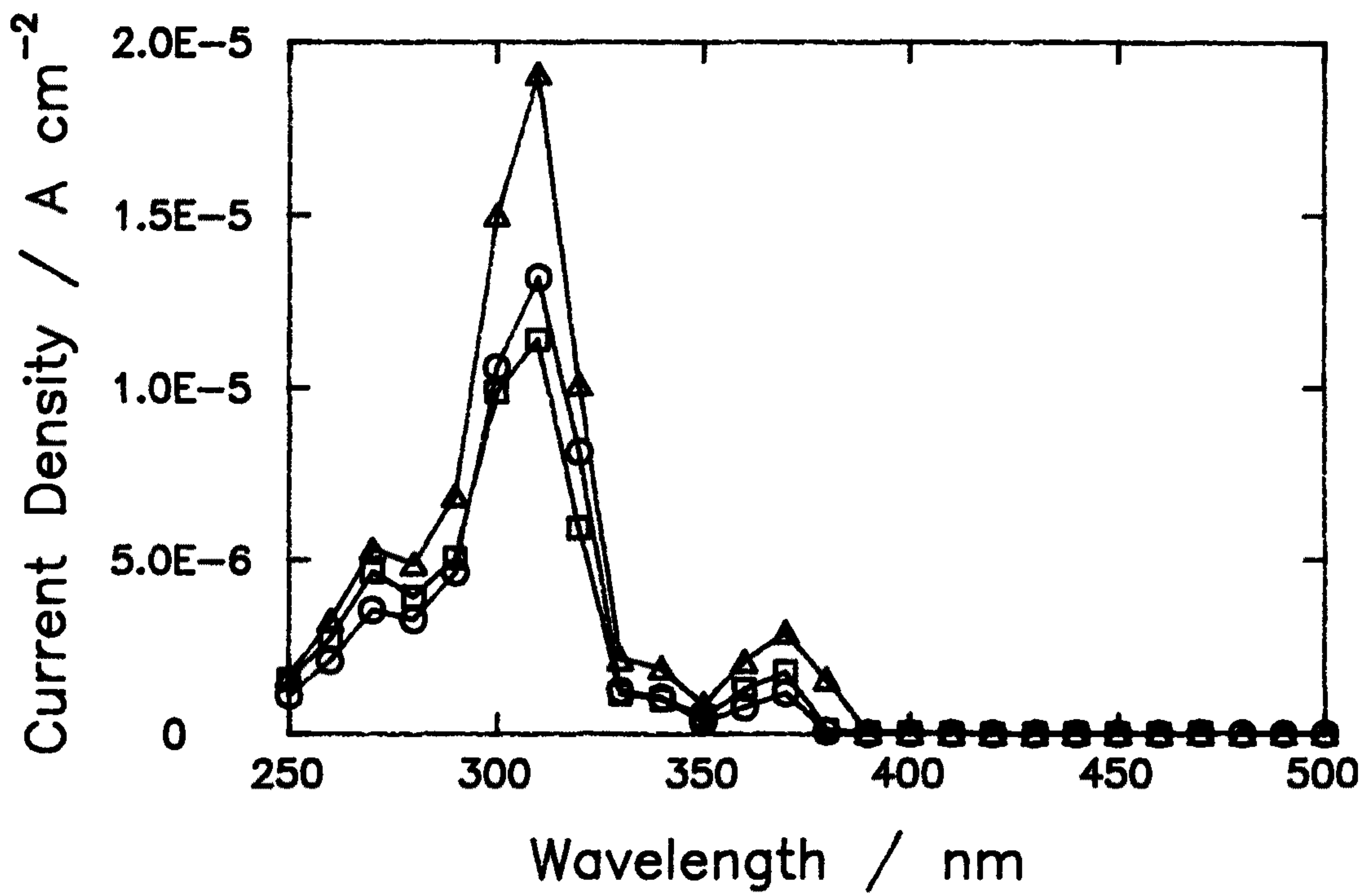


Fig. 30. Plots of photocurrent density versus light wavelength for the TiO<sub>2</sub> films deposited for : ○, 20 min; △, 40 min; □, 60 min. Deposition temperature: 250 °C, reactor pressure: 1 torr, ratio of Ar to N<sub>2</sub>O flow rate: 1, RF power: 10 watt.

증착시간에 거의 무관하게 보정하였으며, 광전류의 크기는 증착시간이 40, 20, 60 min 인 증착층의 순서로 감소하였다.

반도체에 dopant 를 첨가하면 광전류는 dopant 의 doping level 에 따라 증가 또는 감소한다. 첨가된 dopant 는 일반적으로 반도체의 bandgap 에 tailing 을 일으키게 된다. 이에 따라 광전류가 나타나기 시작하는 파장은 장 파장 (에너지가 작은 쪽) 으로 이동한다. 이러한 tailing 은 첨가된 dopant 가 반도체 에너지 gap 내에 새로운 에너지 준위를 형성하기 때문에 일어나게 된다. 순수한 TiO<sub>2</sub> 의 경우는 약 420 nm 의 파장을 갖는 광이 조사되면 광 전류가 나타나기 시작한다. W, Cr, Al, Be 등을 dopant 로 첨가할 경우 광 전류가 나타나기 시작하는 파장은 50 - 150 nm 정도 긴 쪽으로 이동하는 것으로 보고되고있다 [21].

Metalorganic source 를 사용한 PECVD 방법으로 증착시 일반적으로 증착층내에 잔류 탄소가 존재한다. 따라서 20, 40, 60 min 동안 증착한 TiO<sub>2</sub> 증착층에서의 band-edge tailing 이 일어나는 것은 증착층 내의 잔류탄 소에 의한 것으로 생각되어진다.

4.5.1 , 4.5.2 절에서 살펴보았던 바와 같이 증착온도와 광전류, 증착시 간과 광전류 사이에서는 연관성을 찾기가 어려웠다. 반면 광전류는 TiO<sub>2</sub> 증 착층의 도우너 농도에 크게 의존함을 알 수 있었다. 증착 시간과 온도에 관 계없이 도우너 농도가  $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  에서  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  으로 증가함에 따라 광전류는 증가하며  $3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  의 도우너 농도에서 최대치를 보 이며 그 이상의 도우너 농도에서 광전류는 감소하였다.

광전류가 최대일때 공핍층의 폭은 정공의 확산 거리와 같아지므로 식 (50) 을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 증착층의 정공 확산거리  $L_p$  를 구할 수 있다. 본 연 구에서 사용된 TiO<sub>2</sub> 증착층의 정공 확산거리  $L_p$  는  $8 \times 10^{-7} \text{ cm}$  정도이며

이는 소결된  $\text{TiO}_2$  에서 보고된  $L_p$  값인  $\sim 10^{-7}$  cm 와 비슷한 값을 가진다

## 제 5 장 결 론

본 연구에서 플라즈마화학증착법으로 증착온도와 증착시간을 변화시키며 증착된 TiO<sub>2</sub> 박막에 대한 AC 임피던스 측정과 광전류 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마화학증착법으로 증착한 TiO<sub>2</sub> 박막은 다결정이었다. 증착온도가 올라감에 따라 박막의 굴절률은 증가하였다. 증착온도가 150°C, 250°C, 350°C 일때 각각의 도우너 농도는  $2.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ,  $3.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ,  $3.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  이었고, real permittivity 와 imaginary permittivity 는 감소하였다.

2. TiO<sub>2</sub> 박막의 증착속도는 0.3 nm/s 이었고, 증착시간이 1200s, 2400s, 3600s 일 때 TiO<sub>2</sub> 의 도우너 농도는 각각  $4.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ,  $3.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ,  $3.49 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  이었다. Real permittivity 와 imaginary permittivity 는 시간 증가에 따라 감소하였다.

3. TiO<sub>2</sub> 피막의 도우너 농도가  $3.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  에서  $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  으로 증가함에 따라 광전류는 증가하여 도우너 농도가  $3.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  에서 광전류가 최대치를 보이며 그 이상의 도우너 농도에서 광전류는 감소하였다.

4. TiO<sub>2</sub> 피막의 광전류는 도우너 농도에 의해 크게 영향을 받으며, 도우너농도는 증착온도에 의해 결정된다는 사실로부터 TiO<sub>2</sub> 피막의 광전류 거동을 지배하는 인자는 증착온도임을 알 수 있었다.



## 참 고 문 헌

1. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238(7), 37-38 (1972).
2. T. Watanabe, A. Fujishima, and K. Honda, "Photoelectrochemical Reactions at SrTiO<sub>3</sub> Single Crystal Electrode", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49(2), 355-358 (1976).
3. M. S. Washington, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse, H.B. Abrahamson, and D. S. Ginley, "Strontium Titanate Photoelectrodes. Efficient Photoassisted Electrolysis of Water at Zero Applied Potential", *J. Am. Chem. Soc.*, 98(10), 2774-2779 (1976).
4. L. A. Harris, M. E. Gerstner, and R. H. Wilson, "Characterized Semiconductor Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 126(5), 850-855 (1979).
5. S. Hayashi and T. Hirai, "Chemical Vapour Deposition of Rutile Films", *J. Cryst. Growth*, 36, 157-164 (1976)
6. Y. Takahayashi, K. Tsuda, and K. Sugiyama, "Chemical Vapour Deposition of TiO<sub>2</sub> Films Using an Organometallic Process and Photoelectrochemical Behaviour", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 77, 1051-1057 (1981)
7. E. J. Lee and S.-I. Pyun, press in *J. Appl. Electrochem.*
8. K. L. Hardee and A. J. Bard, "Semiconductor Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 124(2), 215-224 (1977)
9. M. Tomkiewicz and H. Fay, "Photoelectrolysis of Water with Semiconductors", *Appl. Phys.*, 18, 1-28 (1979).

10. B. Chapman, "Glow Discharge Process", John Wiley & Sons Inc., New York, pp.139-140 (1980).
11. J. A. Thornton, " Deposition Technology for Films and Coatings", edited by R. F. Bunshah, Noyes Publication, New Jersey, pp.67-74 (1982).
12. T. Sugano, " Application of Plasma Process to VLSI Technology", John Wiley&Sons, New York (1985).
13. K. K. Schuegraf, "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, pp.112-146 (1988).
14. F. Jansen and J. Mort, " Plasma Deposited Thin Films ", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp.7 - 11 (1986).
15. F. Jansen and J. Mort, " Plasma Deposited Thin Films ", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp.21 - 32 (1986).
16. J. F. McCann and S. P. S. Badwal, "Equivalent Circuit Analysis of the Impedance Response of Semiconductor / Electrolyte / Counterelectrode Cells", J. Electrochem. Soc., 129(3) 551-559 (1982).
17. S. R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrode", Plenum Press, New York, pp.119-130 (1984).
18. D. W. Hess, "Plasma-enhanced CVD: Oxides, Nitrides, Transition Metals, and Transition Metal Slicides", J. Vac. Sci.Technol. A, 2(2), 244-252 (1984).
19. M. F. Weber, L. C. Schumacher, and M. J. Dignam, "Effects of Hydrogen on the Dielectric and Photoelectrochemical Properties of

- Sputtered TiO<sub>2</sub> Films", J. Electrochem. Soc.,131(12), 2785-2790 (1984)
20. M. A. Butler, M. Abramovich, F. Decker and J.F.Juliao, "Subband Gap Response to TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Photoelectrodes", J. Electrochem. Soc.,128(1), 200-204 (1981)
21. C. Stalder and J. Angustynski, "Photoassisted Oxidation of Water at Beryllium-Doped Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes", J. Electrochem. Soc., 126(11), 2007-2011 (1979)