

## 저온 ALD로 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노 박막 물성 연구

윤기정 · 송오성<sup>†</sup>

서울시립대학교 신소재공학과

### Property of the Nano-Thick TiO<sub>2</sub> Films Using an ALD at Low Temperature

Kijeong Yoon and Ohsung Song<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Cheonnong-dong,  
Dongdaemun, Seoul 130-743, Korea

(2008년 8월 7일 접수 : 2008년 9월 16일 최종수정 : 2008년 10월 7일 채택)

**Abstract** We fabricated 10 nm-TiO<sub>2</sub> thin films for DSSC (dye sensitized solar cell) electrode application using ALD (atomic layer deposition) method at the low temperatures of 150°C and 250°C. We characterized the cross-sectional microstructure, phase, chemical binding energy, and absorption of the TiO<sub>2</sub> using TEM, HRXRD, XPS, and UV-VIS-NIR, respectively. TEM analysis showed a 10 nm-thick flat and uniform TiO<sub>2</sub> thin film regardless of the deposition temperatures. Through XPS analysis, it was found that the stoichiometric TiO<sub>2</sub> phase was formed and confirmed by measuring main characteristic peaks of Ti 2p<sup>1</sup>, Ti 2p<sup>3</sup>, and O 1s indicating the binding energy status. Through UV-VIS-NIR analysis, ALD-TiO<sub>2</sub> thin films were found to have a band gap of 3.4 eV resulting in the absorption edges at 360 nm, while the conventional TiO<sub>2</sub> films had a band gap of 3.0 eV (rutile)~3.2 eV (anatase) with the absorption edges at 380 nm and 410 nm. Our results implied that the newly proposed nano-thick TiO<sub>2</sub> film using an ALD process at 150°C had almost the same properties as those of film at 250°C. Therefore, we confirmed that the ALD-processed TiO<sub>2</sub> thin film with nano-thickness formed at low temperatures might be suitable for the electrode process of flexible devices.

**Key words** ALD, nano-thickness, TiO<sub>2</sub>, low temperature, dye sensitized solar cell.

### 1. 서 론

화석에너지 고갈, 지구 온난화, 기후변화 등의 문제에 직면함에 따라 에너지 절감대책 및 대체에너지 개발을 위해 친환경 에너지, 지속 가능한 에너지 개발에 대한 연구가 활발하다. 대체에너지 중 태양에너지는 무한 에너지이며 청정에너지이고, 지역에 관계없이 태양이 존재하는 곳은 어디서든지 이용할 수 있다는 점에서 대체에너지 중 가장 유망한 에너지원이다.

이런 태양에너지를 이용하여 전기로 직접 변환시키는 태양전지는 우리 생활 곳곳에 사용되고 있으며, 최근의 화석 에너지 고갈 및 지구 온난화로 인한 대체 에너지 절감 필요성 등은 태양전지와 같은 무공해 대체 에너지의 필요성을 더욱 부각시키고 있다. 태양전지는 금속 전극과 전해질로 구성된 셀이 빛에 노출될 경우 매우 적은 양의 전류가 발생된다는 광전기적 효과에 의해 태양빛에너지를 전기로 직접 변환시키는 전기 발생 장치이다.<sup>1)</sup> 이미 실리콘계 태양전지를 위주로 많은 연구가 진행되었으

나 최근에는 기존 실리콘계 보다 경제성 있고 효율이 높을 수 있는 염료감응형 태양전지 (DSSC, dye sensitized solar cell)가 각광을 받고 있다.

많은 연구자들이 고효율의 태양전지를 개발하기 위한 연구를 진행하고 있으며, 그 중 Gratzel 등에 의한 염료 감응형 태양전지는 타 태양전지에 비해 제조 단가가 저렴하고 제작 공정이 단순하여 차세대 태양전지로서 각광받아 왔다.<sup>2-4)</sup> 특히 염료감응형 태양전지 구성체 중 TiO<sub>2</sub>를 전극으로 사용할 경우 TiO<sub>2</sub>의 구조적 특성에 따라 태양전지의 효율을 상승시킬 수 있다는 보고<sup>2),5),6)</sup>에 따라 태양전지의 효율을 극대화할 수 있는 나노급 TiO<sub>2</sub> 전극 제조법에 대한 연구가 있어왔다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 전극막은 태양빛에너지의 흡수량을 증가시키기 위해 가능한 많은 양의 sensitizer (Ruthenium 착물)을 표면에 흡착시켜야 하고, 이를 위해 높은 비표면적을 지닌 나노급 구조체가 요구된다.<sup>7)</sup>

이런 TiO<sub>2</sub> 전극의 제조 방법에는 screen printing<sup>8)</sup>, spin coating<sup>9)</sup>, spray<sup>10)</sup>, CVD (chemical vapor deposition)법<sup>11)</sup> 등이 있다. Screen printing법과 spin coating법, spray법 등은 다량의 제품을 대기 중에서 대면적으로 빠른 시간에 제조할 수 있는 장점이 있으나, 고효율 태양전지에 쓰

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : songos@uos.ac.kr (O. S. Song)

이는 전극 시스템에 비해 언급한 방법에서 주로 사용되는 재료 (Ag, Al conductor 등)의 특성상 열처리 공정 시 온도, 가스, 압력 등에 매우 민감하고 재료 자체가 glass frit 성분을 함유하고 있어 비저항이 매우 크며<sup>12)</sup>, 분말 입자들 사이에 응집이 없이 뛰어난 분산 특성을 가지는 페이스트 제조에 어려움이 있어<sup>13)</sup> 높은 비표면적을 지닌 나노급 구조체를 만드는데 어려움이 있다. CVD법은 하전입자에 의한 막의 손상으로 인해 본질적으로 좋은 계면 특성을 얻기가 어렵고,<sup>11)</sup> 열분해를 통해 박막을 증착하는 특성상 고온 공정으로 이루어져 염료감응형 태양전지에 쓰이는 투명 전도성 유리의 적용에 어려움이 있다.

기존 방법의 한계를 극복하고 전극체로서 요구되는 조건을 만족시키기 위한 방법으로 박막 성장의 한 방법인 원자층 증착 (atomic layer deposition, ALD)법은 저온에서 매우 얇고 균일한 박막을 성장시킬 수 있다. ALD 공정은 전구체를 반응기에 유입시켜 서로 간의 기상반응을 억제하고 표면과의 제한된 반응을 통해 Å단위의 화학 흡착 층을 만드는 자기 제한적 (self-limiting) 반응으로 인한 등방 프로세스 (conformal process)가 가능하다. 따라서 박막의 두께를 나노급으로 제어하여 정확한 두께 제어가 가능하며, 우수한 단차피복 (step coverage), 대면적화가 가능하고, 반응물질의 화학흡착을 이용하므로 반응물질의 열분해를 통해 박막을 증착하는 CVD에 비해 저온 공정이 가능하다.<sup>14-17)</sup>

특히 이러한 여러 장점을 가지면서 저온 공정이 가능하다는 점은 기판 선택의 폭을 넓혀 플렉시블한 소자 제작을 위한 플라스틱 기판이나 다른 유기물 소재를 사용할 수 있으므로 다른 TiO<sub>2</sub> 제조법에 비해 염료감응형 태양전지에 이용되는 TiO<sub>2</sub> 전극 막 제조에는 ALD가 더욱 적합하다.

일반적으로 저온 공정이라 함은 분야별로 큰 차이가 있지만 플렉시블 기판에 적용 가능한 재료를 기반으로 한 공정의 경우 250°C 정도에서 소자의 제조가 이루어지므로 약 250°C 이하를 저온이라 통칭할 수 있다. 공정 온도가 낮아지면 열에너지가 작아지므로 에너지 절감형 공정이 가능하며, 상대적으로 낮은 열적 부하를 가져 소자의 신뢰성을 높일 수 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 염료감응형 태양전지 전

극막인 TiO<sub>2</sub>를 새로이 ALD를 이용하여 플라스틱 기판에 적용 가능한 극저온인 150°C와 저온인 250°C에서 각각 제조하여 물성을 비교하였다. 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 물성 분석을 위해 미세구조 및 생성 상의 확인과 함께 표면 성분 분석, 자외선에 대한 흡수도를 TEM, HRXRD, XPS, UV-VIS-NIR 스펙트로미터를 이용하여 정량적으로 확인하였다.

## 2. 실험 방법

나노급 TiO<sub>2</sub> 박막은 직경 200 mm, 두께 760 μm의 p-type (100) 단결정 실리콘 웨이퍼 전면에 ALD법을 이용하여 증착하였다. TiO<sub>2</sub> 박막 증착을 위한 전구체로는 TTIP (titanium-tetra-isopropoxide : Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)를 사용하였고 반응기체는 H<sub>2</sub>O를 사용하였다. TTIP의 기화를 위한 용기 (canister)의 온도는 65°C를 유지하였으며 H<sub>2</sub>O의 용기는 4°C를 유지하였다. 이 때 기판의 온도는 150°C와 250°C를 각각 유지하였으며, 기화된 전구체와 반응기체의 안정적인 유입을 위해 용기를 연결하는 이송로는 각각 65°C를 유지하였다. 흡착 후 남은 전구체의 제거는 고순도의 아르곤 (Ar) 가스를 이용하여 제거 (purge)하였다. 증착 시 초기 반응로의 압력은  $5 \times 10^{-1}$  Torr, TTIP pulse 시 압력은 600 Torr, H<sub>2</sub>O pulse 시 압력은 700 Torr를 유지하였다.

ALD법을 이용한 TiO<sub>2</sub> 박막 세부 공정은 Fig. 1에 나타내었는데, 한 층의 박막을 성장시키기 위한 공정 순서 및 반응물질 주입 시간은 TTIP pulse-0.1초, TTIP purge-10초, H<sub>2</sub>O pulse-0.1초, H<sub>2</sub>O purge-10초와 같이 설정하였으며, 이 네 단계를 1 cycle로 하여 10 nm 두께의 TiO<sub>2</sub> 박막을 증착하기 위해 400 cycle을 반복 실시하였다.

증착된 TiO<sub>2</sub> 박막의 수직단면 미세구조와 두께를 관찰하기 위해 TEM을 이용하였는데, TEM 관찰을 위한 시편은 일반적인 수직단면 관찰용 TEM 시편 제작방법<sup>18)</sup>을 이용하여 제작한 후 완성된 시편은 JEOL사 투과전자현미경 (TEM, transmission electron microscope, JEM-2011)을 써서 TiO<sub>2</sub> 박막부의 명시야상 이미지 (bright field image)를 찍어서 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께와 미세구조를 확인하였다.

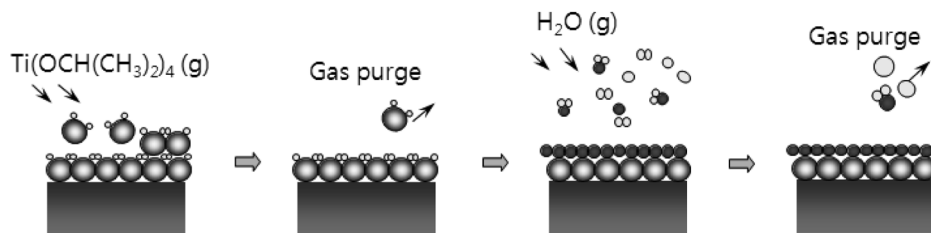


Fig. 1. ALD process illustration for the TiO<sub>2</sub> film formation on a substrate.

생성된 상을 확인하기 위해서 고분해능 X선 회절분석(HRXRD, PANalytical사, X'pert-pro MPD)을 이용하였는데, X선 source는 니켈 필터를 통과시켜 얻은 CuK $\alpha$ 로 파장은 1.5406 Å이었고, 이 때 필라멘트 전류는 30 mA, 가속전압은 30 kV이었다. TiO<sub>2</sub> 층이 나노급 박막인 점을 고려하여 나노급 박막 측정에 유리한 glancing angle 모드로  $\theta$ 를 1°로 고정시켜 측정하였다.

또한, TiO<sub>2</sub> 박막 표면 조성과 화학 결합 상태를 관찰하기 위해 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, PHI 5800 ESCA system) 분석을 실시하였다. 여기서 X선 광원은 Al K $\alpha$  (1486.6 eV)의 mono X선관을 사용하였고, 결합에너지 칼리브레이션(calibration)은 C 1s에 대해 284.6 eV로 하였다. Survey 스펙트럼과 narrow scan 스펙트럼의 pass energy는 각각 187.85 eV와 58.7 eV였고, narrow scan 스펙트럼은 C 1s에 대해서 1.4 eV FWHM (full width at half maximum)의 분해능을 갖는 조건하에서 얻었다.

TiO<sub>2</sub> 박막의 흡수도의 정량적인 분석을 위해 UV-VIS-NIR (Shimadzu, UV-1100)을 이용하여 적외선과 가시광선대의 흡수도를 확인하였다. 우선 아무런 처리도 하지 않은 실리콘 웨이퍼를 적분구 홀더에 고정시켜 베이스 라인으로 칼리브레이션을 진행한 후, 자외선과 가시광선 영역인 200 nm~800 nm 범위에서 흡수도를 측정하였다. 이때 비교를 위해 루타일(rutile)상의 벌크(bulk)-TiO<sub>2</sub> 분말(powder)과 아나타제(anatase)상의 TiO<sub>2</sub> 박막을 측정하였다. 루타일 상의 bulk-TiO<sub>2</sub> 분말은 분말용 원형 홀더에 담고 유리봉으로 압착시킨 후 유리판으로 표면을 평탄하게 만들어 고정시킨 후, 200 nm~800 nm 범위에서 흡수도를 측정하였다. 아나타제 상의 TiO<sub>2</sub> 박막은 Ti 판을 10% 황산수소나트륨 용액에 담근 후 60 W의 인가전압을 가해 Ti 표면을 양극 산화하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 형성한 후, 마찬가지로 200 nm~800 nm 범위에서 흡수도를 측정하였다.

ALD로 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막과 비교를 위한 아나타제 상

의 TiO<sub>2</sub> 박막은, TiO<sub>2</sub> 박막 하부 실리콘 기판으로부터의 노이즈를 제거하기 위해서 실리콘 기판의 특성 피크를 측정하여 보정하였다. 각 시편의 측정치는 최대값을 1로 정규화하고, 동일한 그래프에 표현하여 비교하고자 각 스펙트럼에 일정한 값을 더하여 정규화 하여 파장대별 흡수도를 A.U. (arbitrary unit)으로 나타내었다.

이와 같이 측정된 각 시편들의 흡수도를 통해 밴드갭을 확인하였는데, 밴드갭의 측정은 흡수가 시작되는 변곡점과 최대 흡수 지점의 변곡점을 미분하여 결정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 ALD법으로 증착 온도(150°C, 250°C)를 달리하여 실리콘 기판 위에 나노급 TiO<sub>2</sub> 박막을 증착한 후, TEM 측정을 위한 시편 제작 시 TiO<sub>2</sub> 박막의 구별을 위해서 상부에 스퍼터(sputter)를 이용하여 20 nm 두께의 Pt 층을 성막 시킨 후 관찰한 시편의 TEM 수직단면 이미지를 나타내었다.

증착온도 150°C에서 성막한 Fig. 2(a)의 경우는 평탄하고 균일하면서도 얇은 10 nm의 TiO<sub>2</sub> 층이 형성되었음을 알 수 있다. 표시한 ALD에 의한 TiO<sub>2</sub> 층이 10 nm 두께로 균일하게 형성되었고 상부에 Pt 층이 1 nm 정도만 남아있음을 보이고 있다. 또한, 실리콘과의 계면부와 표면부가 모두 균일하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 계면부의 흰 콘트라스트는 시편 준비 과정의 이온 밀링 손상에 의한 것으로 확인되었다. TiO<sub>2</sub> 층은 비정질로 형성되었음을 확인할 수 있었다.

증착온도 250°C에서 성막한 Fig. 2(b)의 경우도 Fig. 2(a)와 동일하게 평탄하면서도 균일한 10 nm의 TiO<sub>2</sub> 층이 형성되었음을 알 수 있다. 극저온의 Fig. 2(a)와 비교하여 동일한 두께의 박막 층이 형성되었고, 비정질의 TiO<sub>2</sub> 박막 형태를 확인하였다.

따라서 ALD 공정에서는 증착온도에 관계없이 150°C

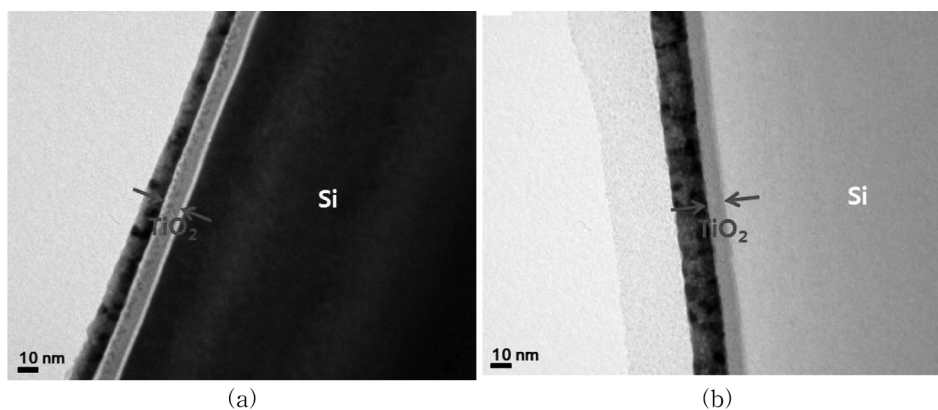


Fig. 2. TEM images of the TiO<sub>2</sub> layers from (a) TiO<sub>2</sub>/Si at 150°C and (b) TiO<sub>2</sub>/Si at 250°C.

극저온에서도 저온 공정과 비교하여 동일한 두께의 나노급  $\text{TiO}_2$ 를 제작할 수 있음을 확인하였다.

이상과 같이, 극저온과 저온에서 균일한 나노급  $\text{TiO}_2$  박막을 생성시킨다면 염료감응형 태양전지의 고효율 전극체를 제작하는데 응용이 가능하다.<sup>2),5),6)</sup> 태양전지의 효율을 극대화하기에는 가능한 한 많은 양의 염료 (sensitizer)를 표면에 흡착시키기 위해 높은 비표면적을 가진 전극체가 요구된다. 최근에 개발되고 있는 30 nm 피치를 가진 폴리머 템플레이트를 써서 그루브(groove)형 전극체를 만들고 이 표면에 제안된 ALD 저온 공정으로 두께 10 nm의  $\text{TiO}_2$ 를 만들면 3배 이상의 표면적을 갖는 전극체의 개발이 가능하다.<sup>19)</sup> 또한, 극저온 공정이 필요한 플렉시블 폴리머 기판을 이용하여 균일한  $\text{TiO}_2$  ALD 코팅을 하여 선택적인 자외선 차단이 가능한 기능성 박막을 제작하는데도 응용이 가능할 것이다.<sup>20)</sup>

Fig. 3에는 극저온인 150°C와 저온인 250°C에서 ALD로 성장한  $\text{TiO}_2$  박막을  $2\theta = 40^\circ \sim 80^\circ$ 에서 조사한 HRXRD 회절 피크를 비교하였다. 한편 비교를 위해 아무것도 증착하지 않은 bare Si 기판을 같이 나타내었다. Fig. 3에 보인 바와 같이 아무것도 증착하지 않은 bare Si 기판의 경우 52.3°에서 Si(321), 56.2°에서 Si(311) 피크가 나타났다.

실리콘 기판 위에 증착온도 150°C와 250°C에서 형성된  $\text{TiO}_2$  박막의 경우도 bare Si와 동일하게 52.3°와 56.2°에서 Si(321)와 Si(311) 피크가 나타났다. 일반적으로  $\text{TiO}_2$  피

크는 루타일 상의 경우 27.45°와 36.085°에서  $\text{TiO}_2(110)$ 와  $\text{TiO}_2(101)$  피크가 나타나고, 아나타제 상의 경우 25.651°와 37.603°에서  $\text{TiO}_2(101)$ 와  $\text{TiO}_2(004)$  피크가 나타난다. 그러나 ALD로 제조한 10 nm- $\text{TiO}_2$ 의 경우 이상과 같은 일반적인  $\text{TiO}_2$  피크는 보이지 않았는데, 이는 비정질의 박막이 형성되었음을 의미하였다. 앞서의 TEM 이미지(Fig. 2)에서 확인한 바와 같이  $\text{TiO}_2$  층이 모두 비정질인 점은 XRD 결과를 뒷받침하였다.

따라서 ALD법으로 250°C 이하에서 제조된 10 nm 두께의 나노급  $\text{TiO}_2$  박막은 비정질임을 확인하였고,  $\text{TiO}_2$

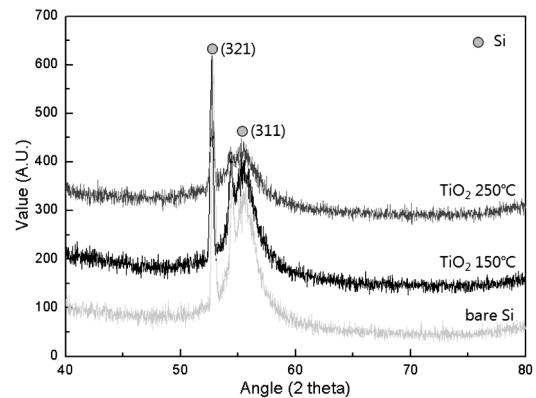


Fig. 3. HRXRD glancing angle patterns of the  $\text{TiO}_2$  on silicon substrate.

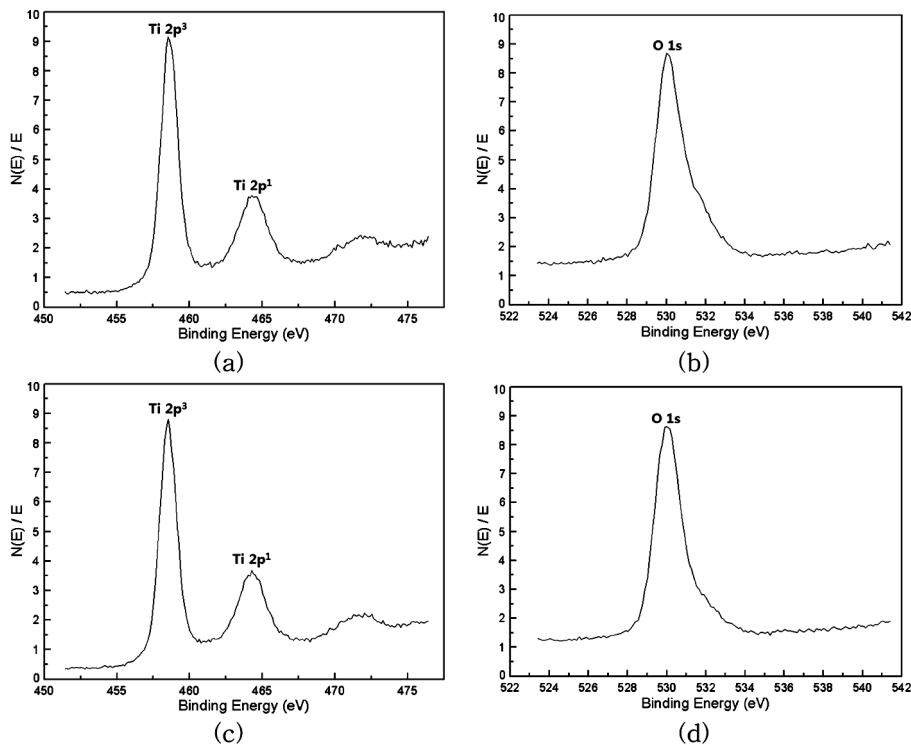


Fig. 4. XPS fitting spectra for (a) Ti 2p of  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  at 150°C, (b) O 1s of  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  at 150°C, (c) Ti 2p of  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  at 250°C, and (d) O 1s of  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  at 250°C.

가 결정화가 되기 위해서는 증착온도가 250°C 이상 되어야 한다는 Ritala, Aarik, Kumagai의 연구결과<sup>21-23)</sup>와 일치하였다.

Fig. 4에는 TiO<sub>2</sub> 박막 층의 구성원소와 화학 결합상태를 분석하기 위해 실시한 XPS 분석 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)와 4(b)에는 극저온인 150°C에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 XPS 분석결과를 나타내었다. Fig. 4(a)는 Ti 2p core level에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼 결과로서, 주 특성피크인 Ti 2p<sup>1</sup>과 Ti 2p<sup>3</sup>의 결합에너지는 각각 464.275 eV와 458.525 eV임을 보이고 있다. 이러한 결과는 TiO<sub>2</sub>의 화학결합 상태를 분석한 기존의 연구<sup>17),24),25)</sup>에서 보고된 주 특성피크의 결합에너지 위치(Ti 2p<sup>1</sup> (464.4 eV), Ti 2p<sup>3</sup> (458.7 eV))와 잘 일치하여 TiO<sub>2</sub>가 형성되었음을 의미하고 있다.

Fig. 4(b)는 O 1s core level에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼 결과로서, 주 특성피크의 결합에너지는 530.025 eV로 나타나 TiO<sub>2</sub> 박막 층의 산화 상태를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 TiO<sub>2</sub>의 화학결합 상태를 분석한 기존의 연구<sup>17),22),23)</sup>에서 보고된 O의 결합에너지 위치(O 1s (530 eV))와 일치하였다.

다양한 구조의 TiO<sub>2</sub> 화학결합 상태를 분석한 기존의 bulk-TiO<sub>2</sub>에서의 XPS 분석,<sup>22)</sup> ALD로 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막의 XPS 분석<sup>17)</sup>에서도 앞서 보인 Ti 2p와 O 1s의 binding energy peak이 나타날 경우 정량적인 TiO<sub>2</sub> 상이 나타남을 보고하였다. 따라서, 극저온인 150°C에서 ALD법으로 제조된 나노급 TiO<sub>2</sub> 박막도 정량적인 TiO<sub>2</sub> 상임을 확인하였다.

Fig. 4(c)와 4(d)에는 저온인 250°C에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 XPS 분석결과를 나타내었다. Fig. 4(c)는 Ti 2p core level에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼 결과로서, 주 특성피크인 Ti 2p<sup>1</sup>과 Ti 2p<sup>3</sup>의 결합에너지는 각각 극저온인 150°C와 동일하게 464.275 eV와 458.525 eV로 나타났다. Fig. 4(d)의 O 1s core level 피크에 대한 narrow scan 스펙트럼 결과 역시 150°C의 O 1s의 결합에너지와 동일하게 530.025 eV를 보였다. 따라서 증착온도 150°C에서와 같이 250°C에서도 Ti과 O의 binding energy peak이 동일하게 나타나 정량적인 TiO<sub>2</sub> 상이 생성되었음을 확인하였다.

Fig. 5에는 ALD법으로 제조된 10 nm-TiO<sub>2</sub> 박막의 흡수도를 UV-VIS-NIR로 측정된 결과를 나타내었다. 한편, 비교를 위해 루타일 상인 bulk-TiO<sub>2</sub>와 아나타제 상인 TiO<sub>2</sub> 박막의 흡수도도 같이 나타내었다.

통상적인 TiO<sub>2</sub> 흡광영역은 루타일 상은 410 nm 이하로 3.0 eV의 밴드갭을 가지며, 아나타제 상은 390 nm 이하로 3.2 eV의 밴드갭을 보인다. 따라서 비교를 위한 bulk-TiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub> 박막의 경우 자외선 영역의 빛에 대해서만 활성을 하는 기존의 TiO<sub>2</sub>와 동일함을 알 수 있었다.<sup>26)</sup>

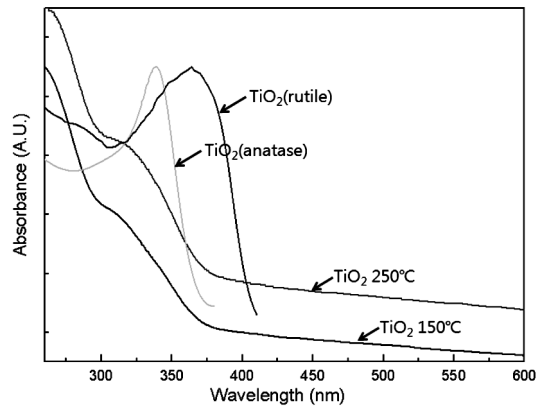


Fig. 5. UV-VIS-NIR spectra of TiO<sub>2</sub>/Si at 150°C, TiO<sub>2</sub>/Si at 250°C, TiO<sub>2</sub> (anatase), and TiO<sub>2</sub> (rutile).

먼저 비교를 위한 루타일 상인 bulk-TiO<sub>2</sub>와 아나타제 상인 TiO<sub>2</sub> 박막의 경우 각각 흡광 영역이 410 nm 이하의 파장대와 380 nm 이하의 파장대에서 큰 흡수를 보여, 루타일 상인 bulk-TiO<sub>2</sub>에서는 3.03 eV의 밴드갭을, 아나타제 상인 TiO<sub>2</sub> 박막에서는 3.27 eV의 밴드갭을 보였다.

ALD법에 의해 150°C와 250°C에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 경우 360 nm 이하의 파장대에서 확실한 흡수단을 보여 3.4 eV의 밴드갭을 가짐을 확인하였다. 통상적인 TiO<sub>2</sub> 박막(3.0~3.2 eV)보다 더 큰 에너지 밴드갭을 보인 이유는, Ti와 O가 반응하여 결정질 TiO<sub>2</sub>를 생성하기에는 상대적으로 낮은 증착온도로 인해 비정질 TiO<sub>2</sub> 상이 생성되고 상대적으로 Ti-O 결합길이가 길어질 수 있어서 밴드갭의 변화가 생긴 것으로 판단되었다. Aarik 등<sup>27)</sup>도 비정질 TiO<sub>2</sub>에서 3.33 eV의 에너지 밴드갭을 가지며, 흡광영역의 범위가 결정질 TiO<sub>2</sub>에 비해 브로드한 것으로 보고한 바 있다.

따라서 ALD로 극저온과 저온에서 제조된 나노급 TiO<sub>2</sub> 박막은 비정질임을 확인하였다.

#### 4. 결 론

ALD법으로 극저온인 150°C와 저온인 250°C에서 실리콘 기판에 TiO<sub>2</sub>를 10 nm의 두께로 증착하여 나노급 박막을 성공적으로 제조하였다. ALD 법으로 제조된 나노급 TiO<sub>2</sub> 박막은 증착 온도에 저온에서도 관계없이 평탄하고 균일하면서도 얇은 10 nm의 TiO<sub>2</sub> 박막이 기판 전면에 균일하게 형성되었다. XPS 분석결과 증착온도에 관계없이 TiO<sub>2</sub> 박막의 화학 결합 상태는 주 특성피크인 Ti 2p<sup>1</sup>, Ti 2p<sup>3</sup>, O 1s 결합에너지가 각각 464.275 eV와 458.525 eV, 530.025 eV로 나타나 정량적인 TiO<sub>2</sub> 상이 생성되었음을 확인하였다. UV-VIS-NIR 분석결과, 380 nm와 410 nm에서 흡수단을 보여 3.0 eV(rutile)~3.2 eV(anatase)의

밴드갭을 가지는 기존의 TiO<sub>2</sub>와는 달리, ALD로 제작된 TiO<sub>2</sub> 박막은 낮은 증착온도로 인한 반응구동력 부족으로 인해 비정질인 TiO<sub>2</sub>상이 생성되었고, 360 nm 이하의 파장대에서 브로드한 흡수단을 보여 3.4 eV의 밴드갭을 가지는 특징이 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호:08K1501-01720)으로 수행 되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. M. Gratzel, Prog. Photovolt. Res. Appl., **8**, 171 (2000).
2. B. O'regan and M. Gratzel, Nature **353**, 737 (1991).
3. A. Hagfeldt, B. Didriksson, T. Palmqvist, H. Lindstrom, S. Sodergren, H. Rensmo and S. E. Lindquist, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **31**, 481 (1994).
4. A. Hagfeldt and M. Gratzel, Acc. Chem. Res., **33**, 269 (2000).
5. K. J. Hwang, S. J. Yoo, S. H. Roh, S. I. Kim and J. W. Lee, Appl. Chem., **11**, 2 (2007).
6. Y. J. Shin, Polym. Sci. Tech., **17**, 4 (2006).
7. J. W. Lee, K. J. Hwang, S. H. Roh and S. I. Kim, J. Kor. Ind. Eng. Chem., **18**, 4 (2007).
8. M. Nakatani, M. Okunaka, T. Saitoh, H. Itoh, K. Matsukuma, N. Kamita, K. Morita: Proc. 17th Conf. IEEE Photovoltaic Specialist, Florida, pp.1352 (1984).
9. G. C. Dubey, Solar Cells, **15**, 1 (1985).
10. G. E. Jellison, Jr. and R. F. Wood, Solar Cells, **18**, 93 (1986).
11. A. Shibata, Y. Kazama, K. Seki, W. Y. Kim, S. Yamanaka, M. Konagai, K. Takahashi: Proc. 20th Conf. IEEE Photovoltaic Specialist, Las Vegas, pp.317-319 (1988).
12. J. Y. Choi, D. W. Kim, E. J. Lee, S. H. Lee, J. Kor. Solar Energy Soc., **1**, 69 (2006).
13. S. Hao, J. Wu, L. Fan, Y. Huang, J. Lin and Y. Wei, Solar Energy, **76**, 745 (2004).
14. T. Suntola, Thin Solid Films, **216**, 84 (1992).
15. T. Suntola, M. Mohai, J. L. Sullivan and S. O. Saied, Appl. Surf. Sci., **84**, 357 (1995).
16. Y. Du, X. Du and S. M. George, Thin Solid Films, **491**, 43 (2005).
17. V. Sammelselg, A. Rosental, A. Tarre, L. Niinisto, K. Heiskanen, K. Ilmonen, L. S. Johansson and T. Uustare, Appl. Surf. Sci., **134**, 78 (1998).
18. D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy BasicsI, 1st ed., P.152-170, Plenum Press, NewYork, U.S.A. (1996).
19. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. H. Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc., **115**, 6382 (1993).
20. S. W. Jung, K. H. Kim, D. H. Park, B. H. Sohn, J. C. Jung, W. C. Zin, S. H. Hwang, S. K. Dhungel, J. S. Yoo and J. Yi, Mater. Sci. Engin. C, **27**, 1452 (2007).
21. M. Ritala, M. Leskela, L. Niinisto and P. Haussalo, Chem. Mater., **5**, 1174 (1993).
22. J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare and V. Sammelselg, J. Crys. Growth, **148**, 268 (1995).
23. H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, M. Obara and M. Suzuki, Thin Solid Films, **263**, 47 (1995).
24. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd ed., pp. 150-173, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, U.S.A. (1992).
25. M. Luo, K. Cheong, W. Weng, C. Song, P. Du, G. Shen, G. Xu and G. Han, Mater. Lett., **62**, 1965 (2008).
26. G. U. Oertzen and A. R. Gerson, J. Phys. Chem. Solids, **68**, 324 (2007).
27. J. Aarik, A. Aidla, A. A. Kiisler, T. Uustare and V. Sammelselg, Thin Solid Films, **305**, 270 (1997).