

CVD법을 이용한 α -Fe₂O₃ 박막 가스센서의 제조 및 물성평가

최성민, 이세훈, 최성철

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

(1999년 5월 4일 접수)

Fabrication and characterization of α -Fe₂O₃ thin film gas sensor by CVD

Sung-Min Choi, Sea-Hoon Lee and Sung-Churl Choi

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 4, 1999)

요 약 화학기상증착법 (CVD)으로 α -Fe₂O₃ 박막가스센서를 제조하여 NO 가스에 대한 검지감도 특성을 조사하였다. 150~250°C로 증착온도를 변화시키면서 α -Fe₂O₃ 박막을 증착하였을 때 175°C와 200°C에서 증착한 박막은 α -Fe₂O₃상이 나타났으나 250°C에서 증착한 시편에서는 γ -Fe₂O₃상이 나타났다. X선 회절분석으로 증착 및 열처리 조건에 따른 결정립의 크기변화를 조사한 결과 증착온도가 증가하거나 열처리에 결정립이 성장함을 알 수 있었다. 가스검지감도 측정 결과 175°C에서 증착한 시편의 감도가 가장 좋은 것으로 나타났고, 이때 NO 가스 250 ppm에 대한 검지감도는 3.2, 100 ppm일 때의 응답시간은 12초였다.

Abstract α -Fe₂O₃ thin film gas sensors were deposited at various temperature by CVD method. Polycrystalline α -Fe₂O₃ thin films were deposited at 175°C and 200°C. γ -Fe₂O₃ phase was obtained when the deposition temperature was higher than 250°C. The crystallite size of α -Fe₂O₃ was affected by the deposition and annealing temperature. The specimen deposited at 175°C showed maximum sensitivity. In this condition, the sensitivity of α -Fe₂O₃ thin film for NO gas (at 250 ppm) was 3.2 and response time (at 100ppm) was 12 second.

1. 서 론

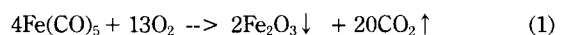
최근 들어 환경에 대한 인식이 높아지고 공해문제에 대한 관심이 증가하면서 각나라에서는 공해문제에 대한 규제를 강화하기 시작하였으며, 이에 따라 가스센서에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 특히 박막형 가스센서에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데 이는 소결체형으로 가스센서를 제조하였을 때보다 가스검지감도 등의 성능이 향상되고 제품을 소형화시킬 수 있기 때문이다[1-2]. 반도체식 가스센서용 금속산화물 재료는 SnO₂, γ -Fe₂O₃ 등이 연구되고 있고, 또한 가스 검지능이 없는 것으로 알려졌던 α -Fe₂O₃가 가스 검지특성을 나타내는 것으로 알려져 이에 대한 연구도 진행되고 있다[3-5].

본 연구에서는 α -Fe₂O₃를 CVD법을 이용하여 박막형태로 제조하여 NO 가스에 대한 가스 검지특성을 알아보았다. 증착조건 변화에 따른 박막의 특성변화를 X선 회절분석과 SEM을 이용하여 분석하였다. 또한 각각의 증착조건에서 제조된 시편의 NO 가스에 대한 검지감도를 측정함으로써

최적의 증착조건을 결정하였고 이를 막의 미세구조와 비교함으로써 미세구조가 가스 검지특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

CVD장치의 개략도를 Fig. 1 출발원료를 Table 1에 나타내었다. Fe를 chamber 내에 공급하기 위해 상온에서 휘발성 액체인 Fe(CO)₅(Sterm Chem. Co., USA, 99.8%)를 precursor로 사용하였고, Ar(99.999%)을 carrier gas로 이용하였다. 또한 반응가스로 O₂(99.999%)를 Fe(CO)₅와 같이 chamber 내에 공급함으로써 식(1)과 같은 화학반응식을 거쳐 Fe₂O₃막이 polished alumina 기판 위에 증착되도록 하였다.



휘발성 액체를 chamber 내로 공급하기 위하여 carrier

gas를 통과시켜 bubbling 시켰으며 식(2)로부터 precursor의 flow rate를 계산하였다[6].

$$F_r = \frac{F_c \cdot P_r}{P_o - P_r} \quad (2)$$

- 여기서 P_o: output pressure
- F_r: precursor의 유량
- F_c: carrier gas의 유량
- P_r: precursor의 증기압

chamber 내로 공급되어지는 기체들을 이상기체라 가정하고 식(1)과 식(2)로 부터 25:6이라는 가스의 입력비를 얻었다. Ar gas의 flow rate를 100 sccm, chamber 내의 압력을 10 torr, 증착시간을 12분으로 고정하고 증착온도를 150~250°C로 변화시키면서 증착실험을 수행하였다. 증착된 막은 X-선 회절분석(Rigaku, Japan. Cu K α (λ =1.542 Å))과 SEM(JEOL JXA-840A)을 이용하여 상분석 및 미세구조를 관찰하였다.

가스검지특성을 측정하기 위하여 polished alumina 기판 위에 알루미늄 전극을 3000 Å 두께로 입힌 후 화학식각(photolithography) 공정을 이용하여 interdigital 형태의 패턴을 형성시켰다. 또한 heater로서 RuO₂ paste를 screen printing법을 이용하여 후막형태로 기판의 뒷면에 제조하였고 가스 검지시 센서의 온도를 측정하기 위해 K-type 열전대를 부착하였다.

가스검지특성은 밀폐된 test box에 단속주입법으로 가스를 공급하면서 측정하였으며 센서의 작동온도를 350°C로

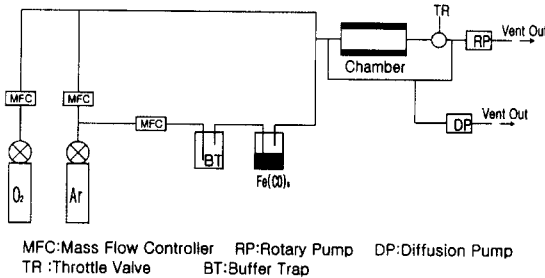


Fig. 1. Schematic diagram of CVD apparatus.

Table 1
Properties of reagent and gases

Property	T _m (°C)	T _b (°C)	Vapor Pressure at 18.4°C (mmHg)	Purity	Phase
Fe(CO) ₅	-20	103	28.2	99.8 %	Liquid
Ar	-	-	-	99.999 %	Gas
O ₂	-	-	-	99.999 %	Gas

유지하면서 NO gas를 50~250 ppm까지 50 ppm 간격으로 변화시키면서 검지감도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착된 박막의 상분석 및 미세구조 관찰

Fig. 2에 알루미늄 기판과 각각 다른 온도에서 증착한 시편의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 150~175°C에서 증착한 시편의 경우 기판의 peak 외에 별다른 peak는 관찰되지 않았다. 그러나 200°C에서 증착한 시편에서는 α -Fe₂O₃ 상 (104)면의 peak가 나타나기 시작하였으며, 250°C에서 증착한 시편에서도 역시 α -Fe₂O₃상의 peak가 나타났으나 강도가 가장 큰 peak가 35.7° 부근에서 새롭게 나타났는데 이는 γ -Fe₂O₃상 (311)면의 peak이다.

Fig. 3은 각각의 온도에서 증착한 시편을 500°C에서 2

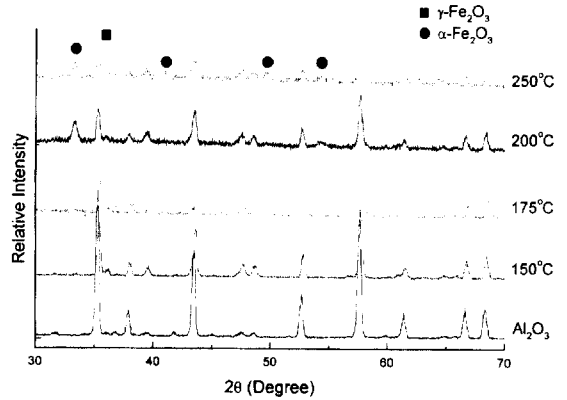


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Fe₂O₃ thin films deposited at various temperature.

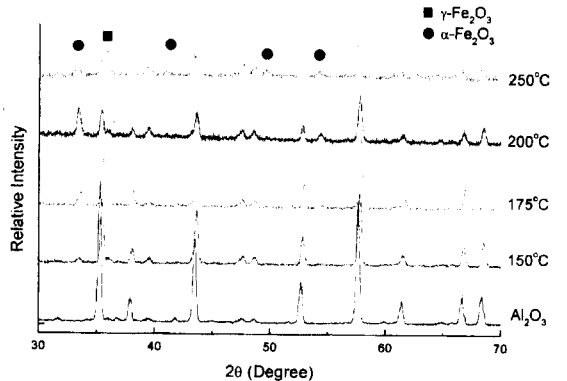


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe₂O₃ thin films annealed at 500°C, 2 hrs.

시간 동안 열처리한 시편의 X선 회절분석 결과이다. Fig. 2와 Fig. 3을 비교해 볼 때 150°C~200°C 사이에 증착된 막들은 열처리 후 α -Fe₂O₃상의 peak가 증가하였으며, 이는 비정질 형태로 증착된 막들이 열처리에 의해 결정화가 진행되었기 때문으로 생각된다. 비정질의 Fe₂O₃는 가스 감지특성이 α -Fe₂O₃에 비해 우수하지 못하므로 위와 같은 결과로 볼 때 200°C 이하의 증착온도에서 증착된 막의 경우 열처리가 필요함을 알 수 있었다. 250°C에서 증착된 막은 열처리 전후에 peak의 큰 변화가 나타나지 않았으며, 이는 250°C의 증착온도에서는 증착과정 중에 결정화가 충분히 일어나서 열처리 유무가 시편의 결정화도에 큰 영향을 미치지 못하기 때문으로 생각된다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 열처리 전후의 X선 회절분석 peak를 비교해보면 500°C에서 열처리한 경우 peak의 폭이 좁아지고 강도가 증가하며, 이는 열처리 결과 결정이 성장함을 의미한다. Table 2에 Scherrer's Equation(식 (3))을 사용하여 crystallite size의 평균값 t를 측정된 결과를 나타내었으며, 이로부터 175°C에서 증착한 시편이 200°C에서 증착한 시편보다 crystallite size가 작고, 두 경우 모두 500°C에서의 열처리에 의해 crystallite의 성장이 일어남을 알 수 있었다.

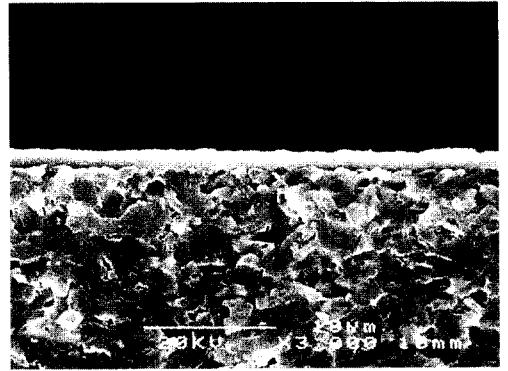
$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{3}$$

- 여기서 t: 평균 crystallite 크기
- k: 비례상수
- γ : X선의 파장
- β : 회절폭
- θ : peak의 중심각

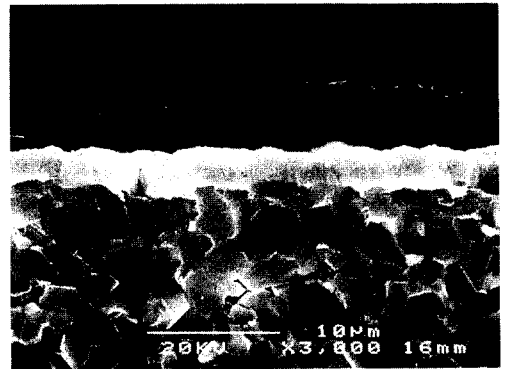
Fig. 4에 증착시간을 12분으로 고정한 상태에서 증착온도에 따른 α -Fe₂O₃막의 증착두께를 나타내었다. 150°C, 175°C 및 200°C에서 증착된 막의 두께는 각각 1.5 μ m, 2.5 μ m 및 6.5 μ m 정도로 증착온도 증가에 따라 막두께가 증가하였으며 200°C에서는 막의 표면층이 기관과 평행하게 성장하지 못함을 관찰할 수 있었다.

증착온도에 따른 막 표면의 형상을 관찰한 결과 150~200°C까지의 증착온도에서 증착막은 회청색을 나타내는 반면, 250°C에서 증착한 시편은 막색깔이 붉은색으로 변하여

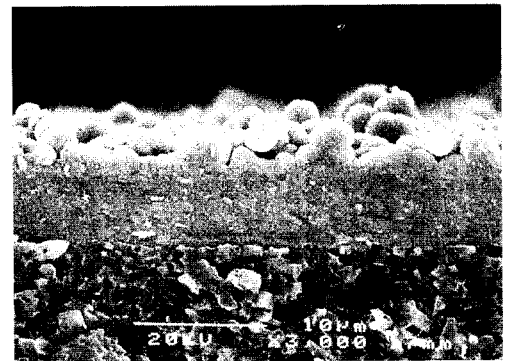
증착막의 특성이 변함을 알 수 있었다. 이는 SEM 관찰에서도 나타나는데(Fig. 5) 150~200°C의 증착온도에서는 표면형상에 큰 차이가 관찰되지 않은 반면 250°C에서 증착된 막의 표면에는 좀 더 밝은 색으로 나타나는 γ -Fe₂O₃상이 형성되기 시작함을 알 수 있었다. 증착시편을 500°C에서 2시간 동안 열처리했을 때의 미세구조는 Fig. 6에 나



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM of Fe₂O₃ thin film deposited at (a) 150°C (b) 175°C (c) 200°C.

Table 2
Crystallite size of α -Fe₂O₃ at various conditions

Deposition temperature	Crystallite size (nm)	
	as-depo.	annealed at 500°C
175°C	-	16.7
200°C	15.8	18.2

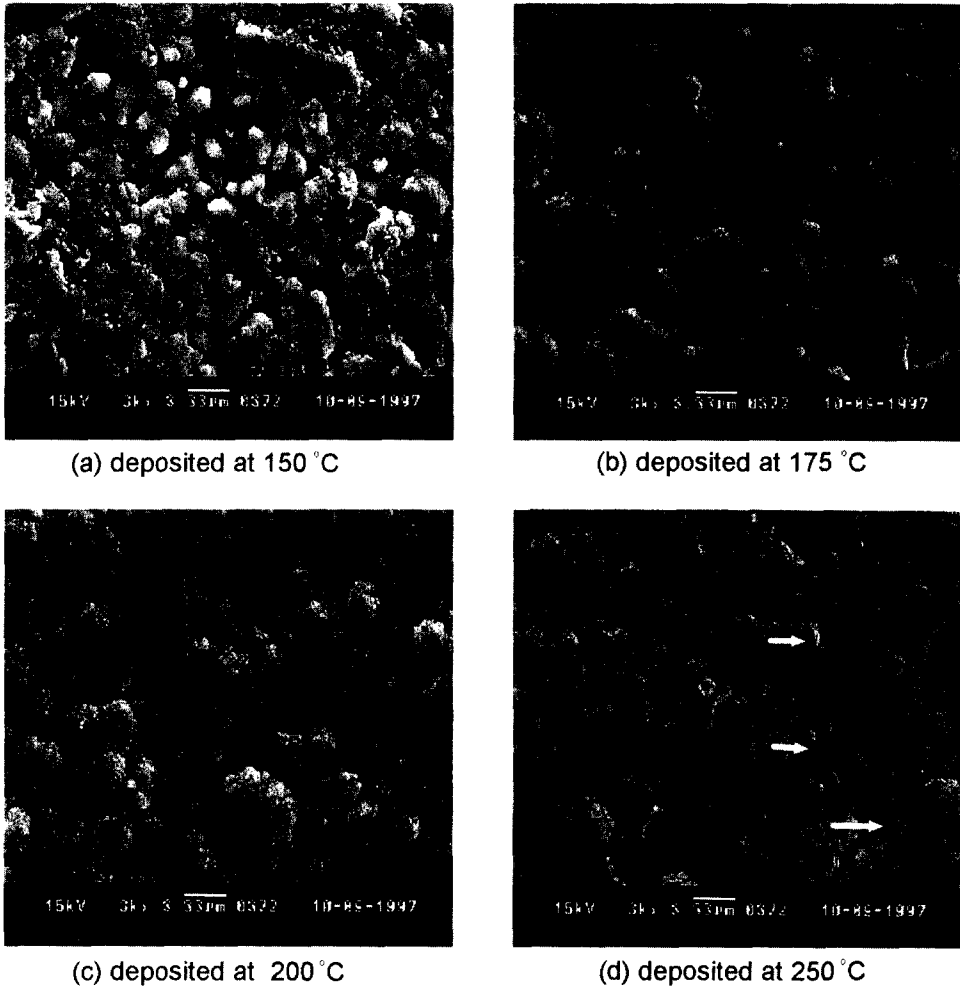


Fig. 5. SEM of Fe₂O₃ thin film deposited at (a) 150°C (b) 175°C (c) 200°C (d) 250°C. Arrow indicates γ -Fe₂O₃.

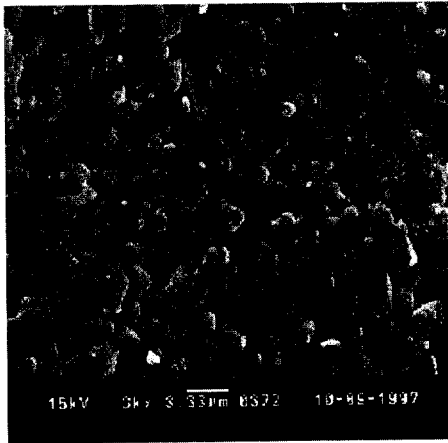
타내었으며, 열처리하기 전의 미세구조와 비교하였을 때 막 표면의 경계면이 조금씩 사라짐을 관찰할 수 있었다.

3.2. 가스검지감도 측정

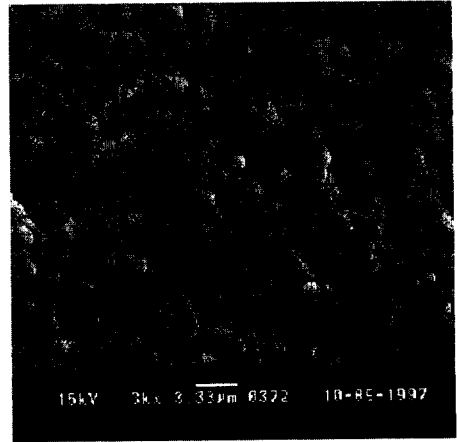
Fig. 7에 NO 가스에 대한 α -Fe₂O₃ 박막의 가스검지감도 측정결과를 나타내었다. NO 가스의 농도가 증가할수록 센서의 저항이 증가하였으며 이는 NO 가스가 산화성 가스이므로 반도체의 도전성을 감소시키기 때문으로 생각된다. 증착온도에 따른 가스 검지감도 특성 평가결과 175°C에서 증착한 시편이 가장 우수한 특성을 나타내었다. 일반적으로 가스센서에서는 다른 조건이 동일한 경우 가스가 흡착할 수 있는 비표면적이 넓을수록 가스 검지 감도가 증가된다고 알려져 있다[4]. Table 2에서 알 수 있듯이

175°C에서 증착한 시편이 200°C에서 증착한 시편보다 열처리 후 crystallite size가 더 작으며, 이러한 결과는 175°C 증착 후 열처리된 시편이 200°C 증착 후 열처리된 시편 보다 가스감도가 더 우수하게 관측된 측정결과와 일치하였다. 가스검지 감도는 NO 가스의 농도에 비례하여 증가하였으며, NO 가스의 농도가 250 ppm일 때 가스 검지 감도가 3.2까지 증가함을 알 수 있었다.

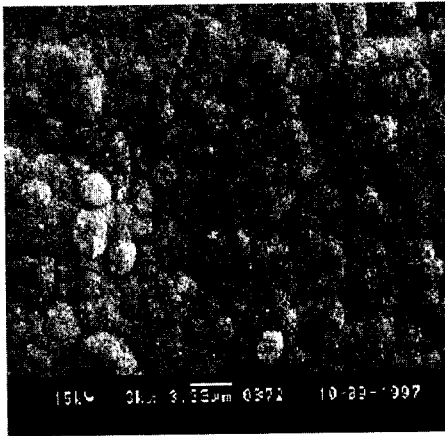
Fig. 8에 NO 가스의 농도가 100 ppm일 때 α -Fe₂O₃ 센서의 응답시간을 나타내었다. 응답시간은 가스가 주입된 후부터 가스에 의한 센서의 저항변화가 없어질 때까지의 시간을 나타낸다. 본 실험에서 제조된 센서의 경우 NO 가스에 대한 응답시간이 약 12초가 걸리는 것으로 나타났으며, 이는 기존의 연구결과[7-10]와 비교해 볼 때 응답시간 면에서 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.



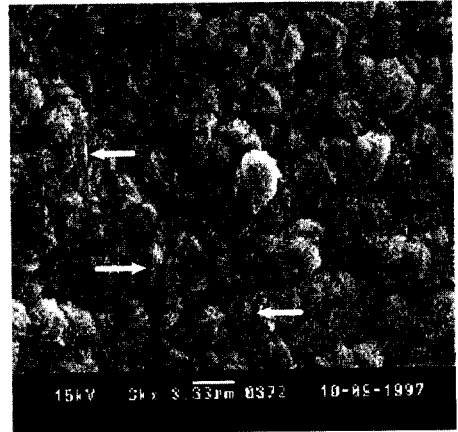
(a) deposited at 150 °C



(b) deposited at 175 °C



(c) deposited at 200 °C



(d) deposited at 250 °C

Fig. 6. SEM of Fe_2O_3 thin films annealed at 500°C for 2 hrs: deposited at (a) 150°C (b) 175°C (c) 200°C (d) 250°C. Arrow indicates $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

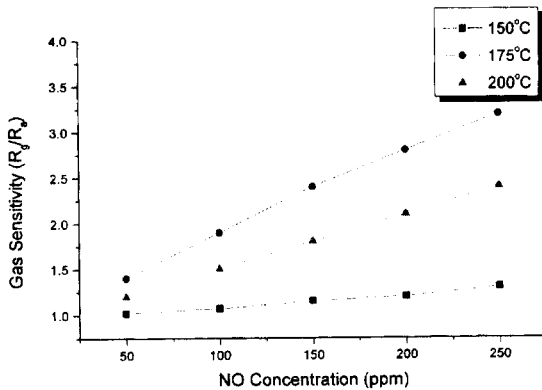


Fig. 7. Gas sensing characteristics of annealed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin film gas sensor as a function of NO concentration.

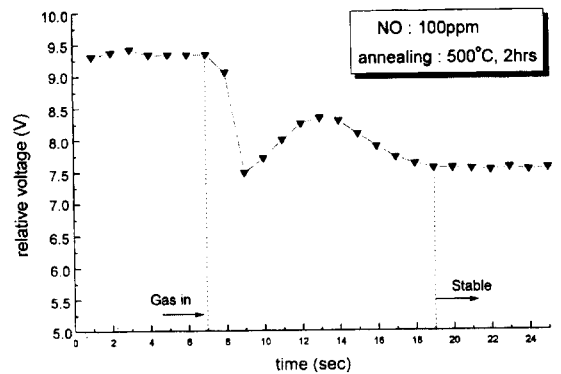


Fig. 8. Response time characteristics of annealed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin film gas sensor deposited at 175°C.

4. 결 론

α - Fe_2O_3 박막 가스센서를 CVD법을 이용하여 제조하였으며, 박막의 형성조건과 형성된 박막의 가스검지 특성에 대하여 조사하였다. 알루미늄 기판위에 진공증착법으로 Al 전극을 증착한 후 그 위에 다양한 증착온도에서 Fe_2O_3 박막을 증착시켰으며, 이를 500°C에서 2시간 동안 열처리하였다. X-선 회절분석 결과, 150°C 및 175°C에서는 이물 퍼스상의 Fe_2O_3 가 증착되었으며, 이를 500°C에서 2시간 동안 열처리 한 후에는 α - Fe_2O_3 상의 peak가 나타났다. 증착온도가 200°C 이상인 경우 α - Fe_2O_3 상이, 250°C 이상으로 올라갈 경우 γ - Fe_2O_3 상이 증착됨을 알 수 있었다.

α - Fe_2O_3 박막 가스센서의 NO 가스에 대한 검지감도 측정을 실행한 결과 α - Fe_2O_3 박막의 증착 온도가 175°C였을 때 검지감도가 가장 높은 것으로 나타났고 NO가스의 농도가 250 ppm일 때 검지감도는 3.2, 100 ppm일 때의 응답시간은 12초로 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 103.
- [2] C.C. Chai, J. Peng and B.P. Yan, *Sensors and Actuators B* 34 (1996) 412.
- [3] V.V. Malyshev, A.V. Eryshkin, E.A. Kolytyn, A.E. Varfolomeev and A.A. Vasiliev, *Sensors and Actuators B* 18-19 (1994) 434.
- [4] Wan-Young Chung and Duk-Dong Lee, *Thin Solid Films* 200 (1991) 329.
- [5] C. Cantalini, H.T. Sun, M. Faccio, G. Ferri, M. Pelino, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 673.
- [6] Yeon-Gil Jung, Sung-Wan Park and Sung-Churl Choi, *Mater. Let.* 30 (1997) 339.
- [7] Geraint Williams and Gary S.V. Coles, *Sensors and Actuators B* 15-16 (1993) 349.
- [8] G. Sberveglieri, S. Gropelli and P. Nelli, *Sensors and Actuators B* (1990) 251.
- [9] F.J. Gutierrez, L. Ares, J.I. Robla, M.C. Horrillo, I. Sayago, J.M. Getino and J.A. de Agapito, *Sensors and Actuators B* 15-16 (1993) 354.
- [10] I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares, J.I. Robla, M.C. Horrillo, J. Getino, J. Rino, J.A. Agapito, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 19.

[1] G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B* 23 (1995)