

## $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 센서의 환원성 가스감지특성

이른태 · 장건익 · 이덕동\*

충북대학교 재료공학과

\*경북대학교 전기전자공학부

(1998년 11월 12일 접수)

## Sensing Properties of $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film Gas Sensor to Reducing Gases

Eun Tae Lee, Gun Eik Jang and Duk Dong Lee\*

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 360-763, Korea

\*School of Electrical and Electronic Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received November 12, 1998)

### 초 록

PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)법에 의하여, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 위에  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 형성. CH<sub>x</sub> 및 CO계 환원성가스에 관한 감지특성을 조사하였다. 증착된 박막의 미세구조는 다공성 구조를 보였으며, 감지특성향상을 위해서 450, 550, 650°C로 2시간 열처리하였다. 제조된 박막을 350°C에서 CO 및 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 농도 500~3,000 ppm의 영역에 걸쳐 감지특성을 조사하였다. 3,000 ppm의 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>가스에 대해서 350°C에서 측정된 감지도(%)는 98.24로써 최대값을 가졌으며, CO 가스에 대해서는 69.51을 가졌으나 CH<sub>4</sub>의 경우 2%이내의 감지도를 가졌다.

### ABSTRACT

Sensing properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film to reducing gases such as CH<sub>x</sub> and CO were systematically examined after deposition on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate by PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) technique. Microstructure of deposited  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film showed the porous island structure. This specimen was annealed at 450, 550, 650°C to enhance the gas sensing properties and investigated in terms of CO and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> concentration from 500 ppm to 3,000 ppm at operating temperature of 350°C. The gas sensitivity(%) to C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> measured at the operating temperature of 350°C was 98.24 (highest sensitivity), 69.51 to CO and 2% to CH<sub>4</sub> respectively

**Key words :**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sensitivity, Thin film gas sensor, Selectivity

### 1. 서 론

최근 첨단기술의 급속한 발전에 따라 각종 산업기술 분야에서부터 차량 및 주거환경, 환경오염, 계측장비에 이르기까지 우수한 감지특성을 지닌 가스 감지소자가 절실히 필요하게 되었다. 가스 감지소자는 LPG용 가스센서의 실용화 이래 중요성이 인식되었고, 감지하고자 하는 가스도 LPG, LNG, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NOX, NH<sub>4</sub> 등 다양하다. 가스센서의 제조방법은 크게, 소결하여 제조하는 벌크형(Bulk), Silk screen printing법을 이용하여 제조하는 후막형, PVD 또는 CVD법을 이용하여 제조하는 박막형으로 구별된다. 가스감지소자로서 현재 광범위하게 연구되고 있는 반도체식 금속 산화물 계는 ZnO, SnO<sub>2</sub><sup>1-3)</sup>로 감지특성면에서 우수하게 평가되고 있지만 비싼 귀금속 촉매를 필요로 하거나, 화학적 안정성면에서 문제가 있다. 반면에

최근에 주목받기 시작한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1970년 일본에서 소결된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 상업화되었다.<sup>4,5)</sup>  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 매우 안정한 산화물로서 코런덤(corundum)구조를 가지고 있으며, 철산 화물 중에서 화학양론조성에 벗어나는 정도가 극히 적으며, 정압하에서는 산소결핍형으로써 n형 전도성을 나타내는 물질로써 알려져 있다. 특히 화학적으로 안정하고 귀금속 촉매 없이도 우수한 감지특성과 소량의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이나 4가 이온의 금속을 첨가함으로써 입자크기를 제어, 가스 감지특성이 향상되는 것으로 보고되고 있다.<sup>6,9)</sup>

본 연구에서는 가스감지특성을 향상시키기 위한 방안으로 저온 저압에서 증착이 용이한 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)로 입자사이즈가 미세한 다공성 구조를 갖는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 제조한 후, 기본 물질 및 CO, CH<sub>4</sub>와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 감도 특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 박막 센서 제조

본 실험에 사용한 PECVD 장치개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

기판은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였고, 메탄올로 20분간 초음파 세척후, 기판아래에 백금 페이스트 및 기판위에 Pd-Ag 페이스트를 사용하여 Fig. 2와 같은 히터와 전극을 스크린 인쇄한 후, 1200°C 에서 히터 및 930°C에서 전극을 열처리 한 후 챔버 내에 장입되었다. 장입된 기판은 Ar+N<sub>2</sub>로 20분간 purging한 다음 기판과 박막사이의 부착력 향상 및 세정을 위하여 20분간 Ar 기체만으로 플라즈마 에칭 후 기판을 가열하였다. 실험에서 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 전구체로서 Fe(CO)<sub>5</sub>를 사용하였고, 캐리어 가스로는 아르곤 가스를 사용하여 전구체를 bubbling하여 O<sub>2</sub>와 혼합 탱크에서 반응을 일으킨 후 챔버 내로 유입시켰다. 각각의 gas 유량은 MFC(mass flow controller)로 조절하였다.

증착조건은 Table 1에 나타내었으며, 플라즈마를 발생시켜 플라즈마 안정화시간 1~2분 후 박막을 증착하였고, 증착이 끝나면 Ar으로 20분 후열 처리하였다.

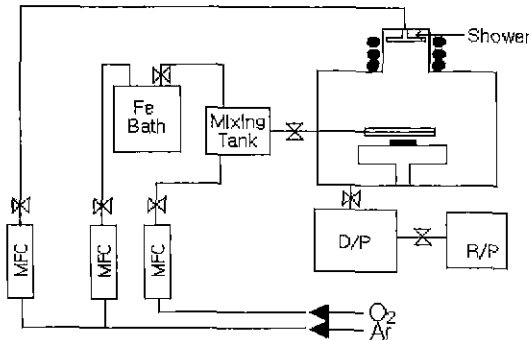


Fig. 1. Schematic diagram of PECVD system.

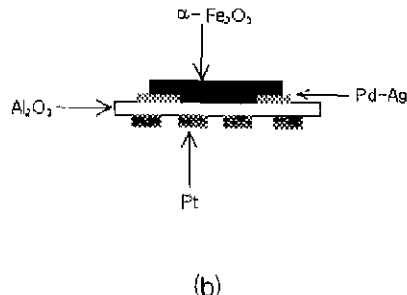
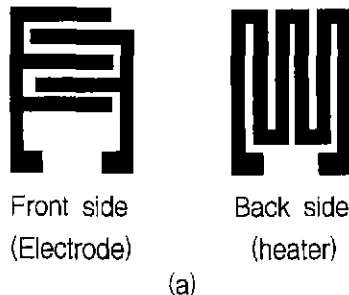


Fig. 2. The structure of thin film sensor : (a) patterns of electrode and heater and (b) cross sectional view.

Table 1. Deposition Condition of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thm Films

Deposition conditions			
Basal pressure (torr)	10 <sup>-5</sup>	Deposition temperature (°C)	80, 100, 120, 150, 250, 350°C
RF powder (watt)	100, 150, 200	Deposition time(min)	60
Deposition rate(Å/min)	80, 120, 160	Substrate	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

마지막 공정으로 히터와 전극의 패드 부분에 75 mm 백금 선을 부착시킨 후, 개별센서로 패키징하였다.

2.2. 가스감지특성 측정

순수 내용적이 20 l인 측정용기의 가스 주입구는 실리콘 러버로 만들어졌으며, 주입된 가스의 농도를 균일하게 하기 위해 소형의 fan을 용기 상단에 배치하였다. 제조된 박막의 가스감지특성을 측정하기 전, In-situ로 증착된 박막과 열처리 한 후의 박막의 안정화 처리를 위하여 2-3일간 350°C에서 안정화 처리한 후에, 박막의 가스감지특성을 조사하였다.

본 연구에서는 센서 감지물질의 가스농도에 따른 저항의 변화량으로 나타내었다. 즉, 센서저항은 가스 유무에 따라 R<sub>air</sub>와 R<sub>gas</sub>로 표현되고, 감도(Sensitivity)는

$$S(\%) = \frac{(R_{air} - R_{gas})}{R_{air}} \times 100$$

로 계산하였다.

증착된 박막은 상형성 분석을 위해서 XRD(Scintag XDS 2000)를 이용하였으며, 미세구조와 표면조도 관찰을 위하여는 SEM(Hitachi S-2500C)와 AFM(Digital instruments Nonoscope III)을 사용하였다. 박막의 성분분석은 XPS(Escalab 210)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막의 기본 물성분석

Fig. 3에 플라즈마 RF 출력 100W, 산소 유량 10 sccm, 캐리어 가스 10 sccm으로 고정시키고, 증착 온도에 따른 XRD 회절분석을 한 결과를 나타내었다. 피크는 증착온도 80~120°C에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상 형성을 나타내는  $\alpha$ -

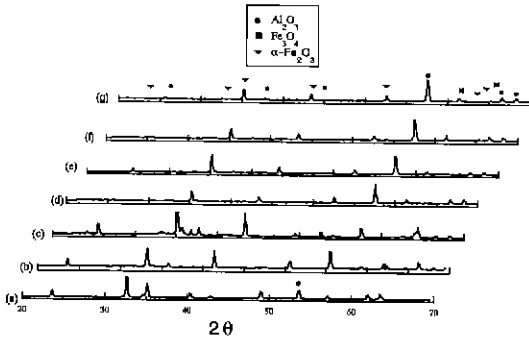


Fig. 3. X-ray Diffraction pattern of thin film at various depositon temperature : (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 120°C, (d) 150°C, (e) 180°C, (f) 250°C and (g) 350°C.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 주 피크인 33°(104)와 35°(110) 피크가 나타났으며, 증착온도에 관계없이 모든 막에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크인 48°(113)와 54°(116)가 나타났다. 그러나 증착온도를 150°C~300°C로 증가시켜 증착하였을 경우에는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상을 나타내는 피크인 62°부근의 (440) 피크와 65°부근의 (531) 피크가 나타났다. 이로써  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 가장 안정하게 증착되는 증착온도는 80~120°C로 사료된다. 또한, 기존의 연구에서 보고된 바에 의하면 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상형성온도는 300°C 이하로 알려져 있다.<sup>10)</sup>

Fig. 4는 증착온도 120°C, 산소유량을 10 sccm, 아르곤 유량 10 sccm으로 고정하고, 플라즈마 RF 출력을 100, 150, 200W로 변화시켜 증착한 박막의 주사전자 현미경의 사진이다. RF 출력이 100W에서 200W로 증가할수록 다공성 구조가 치밀한 형태로 변화되는 것을 알 수 있었다. 이는 RF 출력이 클수록 래디컬이나 이온등의 평균운동에너지가 증가하여 높은 에너지를 가지고 기판에 충돌하게 됨에 따른 미세 조직 내에 기공이 감소되는 것으로 판단된다.

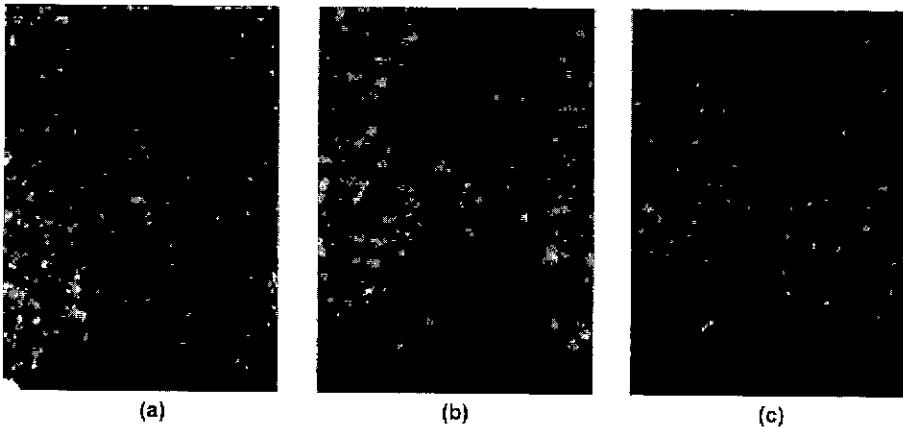


Fig. 4. SEM micrographs of the thin film at various RF power : (a) 100W, (b) 150 W and (c) 200W.

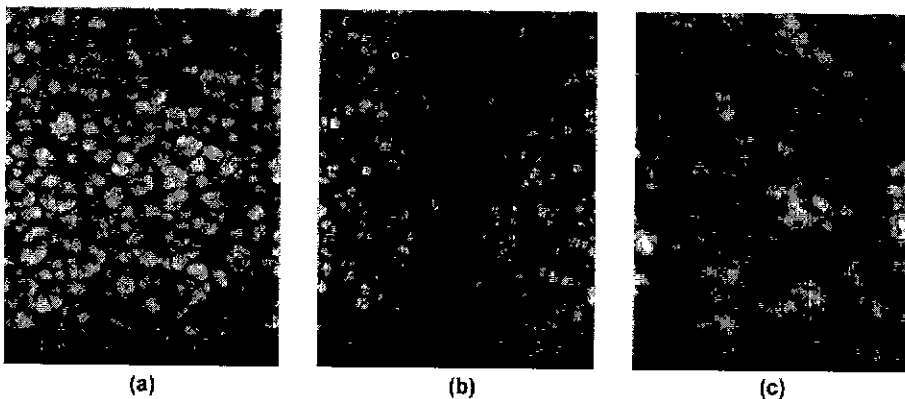


Fig. 5. SEM micrographs of thin film at various deposition rates : (a) 80 Å/min, (b) 120 Å/min and (c) 160 Å/min.

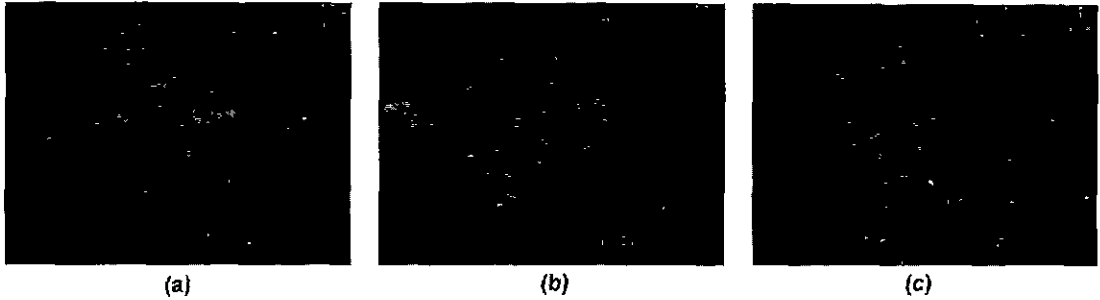


Fig. 6. AFM micrographs of thin film in terms of film deposition rates : (a) 80 Å/min, (b) 120 Å/min and (c) 160 Å/min.

Fig. 5와 6은 증착온도 120°C, 산소유량 10 sccm, 아르곤 유량 10 sccm, 플라즈마 RF 출력 100W로 고정시키고, 증착률을 (a) 80 Å/min, (b) 120 Å/min, (c) 160 Å/min로 변화시키면서 증착된 박막에 대한 주사전자 현미경 및 AFM 표면사진 결과이다. 위 결과를 비추어볼 때 증착률이 증가할수록 결정성장이 저하되고 박막

의 결정립 크기가 점차 감소되는 것을 알 수 있었다. 결정립의 감소로 박막의 비표면적은 커졌고 가스 흡착면적 또한 넓어져 감도가 향상될 것으로 사료된다.

Fig. 7과 8은 증착온도 120°C, 플라즈마 RF 출력 100W, 산소 유량 10 sccm, 캐리어 가스 10 sccm, 증착속도 160 Å/min 으로 고정시키고 증착한 박막을 450°C, 550°C, 650°C 2시간동안 열처리한 박막의 XRD 회절분석 및 주사전자현미경의 측정 결과를 나타내었다.

열처리 온도에 따른 상변화 와 미세조직의 변화는 관찰 할 수 없었으며, In-situ 박막에서 관찰 할 수 없었던  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크 49°(024), 54°(116), 57°(018)이 나타났다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 주 피크인 33°(104)와 35°(110) 피크가 증가하는 것을 보이고 있는데, 이것은 650°C의 열처리 온도에서 2시간 동안 열처리 한 시편의 경우가 가장 안정한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상형성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

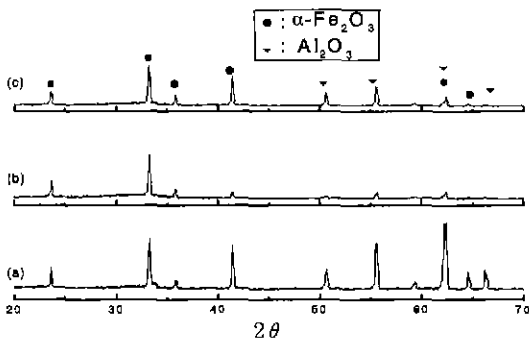


Fig. 7. XRD patterns of thin film by heat treatment process with different temperature : (a) 450°C, (b) 550°C and (c) 650°C.

### 3.2. 가스감지특성

#### 3.2.1. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 가스감도특성

Fig. 9은 박막의 열처리 과정없이, In-situ로 증착한 박

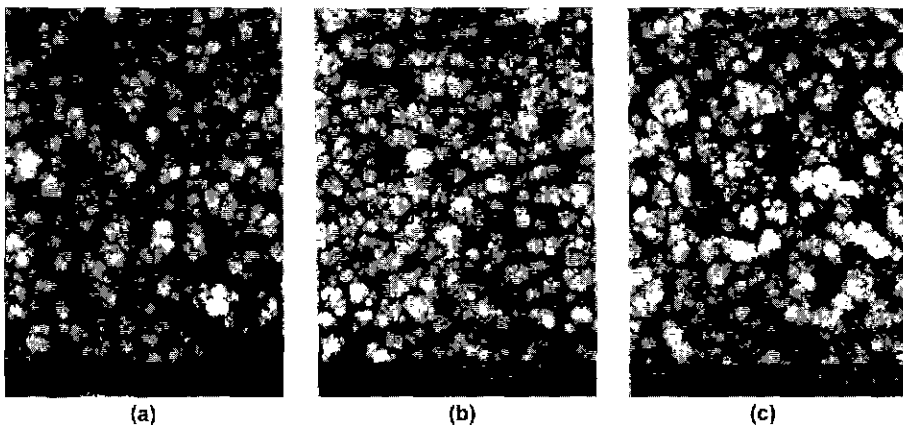


Fig. 8. SEM morphology of thin film by heat treatment process with different temperature : (a) 450°C, (b) 550°C and (c) 650°C.

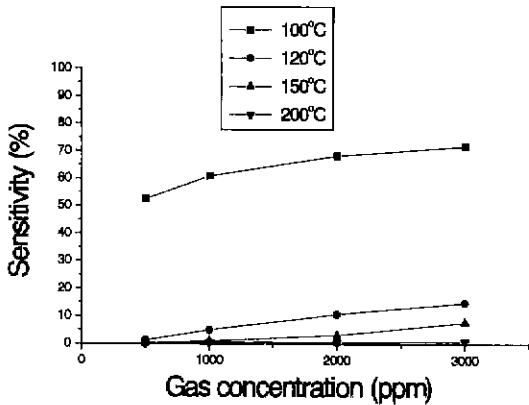


Fig. 9. Effect of deposition temperature on the sensitivity of thin film to C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

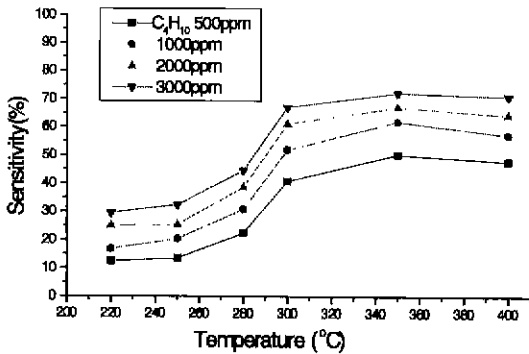


Fig. 10. Gas sensitivity of thin film depending on operating temperature to C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

막의 부탄가스에 대한 감지특성을 나타내었다. 100°C에서 증착한 박막의 부탄에 대한 감지도(%)는 3,000 ppm에서 71.86을 가졌으며, 증착온도가 증가함에 따른 부탄에 대한 감지특성은 감소함을 보였다. 이는 증착온도가 증가할수록 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상이 형성되면서 부탄가스에 대한 감도가 감소되었다고 판단된다.

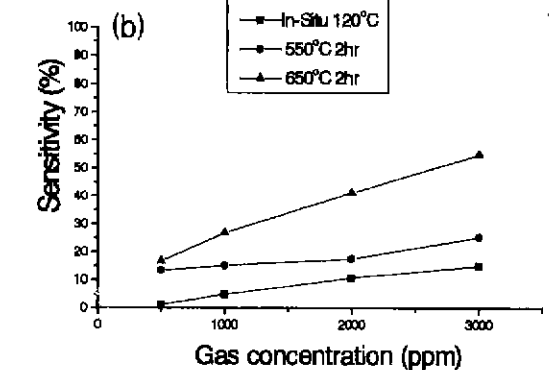
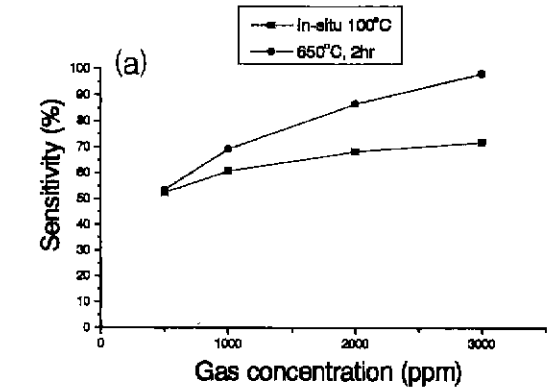
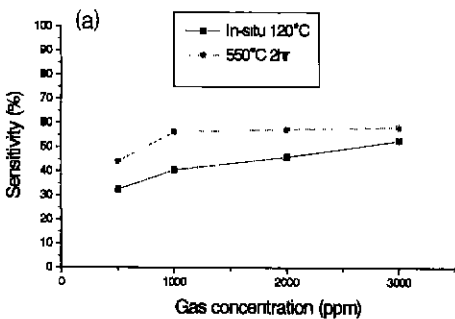


Fig. 11. Effect of heat treating temperature on the sensitivity of *in-situ*  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film. (a) 100°C and (b) 120°C.

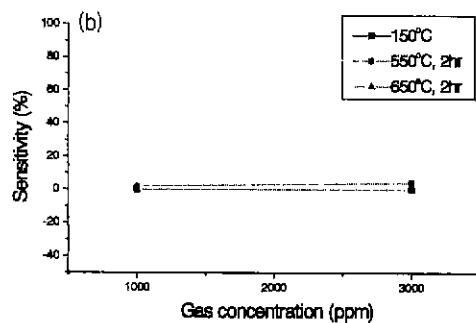


Fig. 12. Effect of heat treating temperature on the sensitivity of *in-situ*  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film to CO and CH<sub>4</sub>. (a) sensitivity to CO and (b) sensitivity to CH<sub>4</sub>.

Fig. 10은 박막센서의 작동온도에 따른 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>에 대한 가스감도특성 그래프이다. 작동온도가 점차 증가함에 따라 가스감도는 증가하였으나, 작동온도 350°C에서 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 3,000 ppm에 대해 73%의 최대 가스감도를 보였고, 작동 온도 400°C에서는 68%의 가스감도로 오히려 감소하였다. 이로써 제작된 박막센서의 최적작동온도는 350°C임을 알 수 있었다.

Fig. 11은 가스 감도에 가장 많은 영향을 미칠 것으로

예상되는 열처리 후의 부탄에 대한 감도특성을 나타내었다. 100°C에서 증착한 박막을 650°C에서 2시간 열처리 한 결과 부탄가스 3,000 ppm에 대한 가스감지도는 71.86%에서 98.24%로 증가하였다. 또한 120°C에서 증착한 박막을 550, 650°C에서 열처리 한 결과 부탄가스 3,000 ppm에 대한 가스감지도는 14.9%에서 각각 25.37%, 54.8%로 증가하였다. 예상했던 것과 같이 *in-situ*로 제작된 박막을 650°C에서 2시간 열처리 한 경우 약 20% 이상의 감도 향상 효과를 얻을 수 있었다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  상이 더욱 안정하게 되어 가스가 표면에 흡착할 경우  $\text{Fe}^{3+}$ 에서  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원되는 이온이 증가하기 때문으로 판단된다.

### 3.2.2. CO와 CH<sub>4</sub> 가스에 대한 가스감도특성

Fig. 12(a)는 120°C에서 증착한 박막과 열처리 과정을 통한 박막의 CO 가스에 대한 가스감지특성을 나타내었다. CO가스 3,000 ppm에서 가스감지도는 52.7%이었으며, 550°C 2시간 열처리 후에는 58.2%로 증가하였다.

Fig. 12(b)에는 박막센서의 CH<sub>4</sub>에 대한 감도특성 그래프이다. *In-situ*로 증착한 박막의 CH<sub>4</sub>에 대한 가스감도는 거의 없었으며, 열처리 후에도 CH<sub>4</sub>에 대한 가스감도는 변하지 않았다. 이와 같은 결론으로 본 실험에서 제조한  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  박막은 CH<sub>4</sub>에 대해 선택성(selectivity)이 없는 것을 알 수 있었다.

위 실험을 통하여  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  박막은 다른 저자들의 연구결과<sup>69)</sup>와는 달리 소량의  $\text{SO}_4^{2-}$  이나 금속이온의 첨가 없이도 저온에서 미세구조를 조절, 뛰어난 가스감지막을 제작할 수 있음을 알 수 있었다

## 4. 결 론

저온, 저압에서 증착이 가능한 PECVD 방법을 이용하여 다공성  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조하여, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CO와 CH<sub>4</sub>에 대한 가스감지특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상은 증착온도 80~100°C에서 가장 안정한 상형성을 나타내었다.
2. RF power가 100W였을 경우, 박막은 다공성 구조를 가졌으며, 증착속도가 160 Å/mm인 경우에도 입자사이 크기가 0.3 mm이내인 다공성 구조의 조직을 관찰할 수 있었다.
3. *In-situ*로 100°C에서 증착한  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  박막센서는 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 농도 3000 ppm에 대해 70%의 가스감지도를 가졌으며, 650°C에서 2시간 열처리 후에는 98%의 높은 감지도를 가졌다.

4. *In-situ*로 120°C에서 증착한  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  박막센서는 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 농도 3,000 ppm에 대해 54%의 가스감지도를 가졌으며, CO 농도 3,000 ppm에 대해 70%의 가스감지도를 가졌다.

5. 박막센서는 CH<sub>4</sub>에 대해 가스감지특성은 2%이내였다.

6.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  박막센서는 350°C의 작동온도에서 최고의 가스감지특성을 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단에서 시행한 특정기 초연구과제(과제번호 : 96-0300-07-01-3)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. G. Sbervegli, S. Groppelli and P. Nelli, "Highly Sensitive and Selective NO<sub>x</sub> and NO<sub>2</sub> Sensor Based on Cd-doped SnO<sub>2</sub> Thin Films," *Sensors and Actuators B*, **4**, 457-459 (1991).
2. G. Behr and W. Fliegel, "Electrical Properties and Improvement of the Gas Sensitivity in Multiple-doped SnO<sub>2</sub>," *Sensors and Actuators B*, **33**, 26-27 (1995).
3. Y. Nakamura *et. al.*, "Selective Co Gas Sensing Mechanism with CuO/ZnO Heterocontact," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(3), 190-193 (1990).
4. Y. Nakatani and M. Marsuoka, "Some Electrical Properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Ceramics," *Jpn. J. Apply. Phys.*, **22**, 233-239 (1983).
5. Y. Nakatani and M. Marsuoka, "Effect of Sulfate Ion On Gas Sensitive Properties of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Ceramics," *Jpn. J. Apply. Phys.*, **21**, L758-760 (1982).
6. J. Peng and C. C. Chai, "A study of The Sensing Characteristics of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gas-Sensing Film," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 591-593 (1993).
7. Kazshiro. Hara and Noriyuki. Nishida, "H<sub>2</sub> Sensor Using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Thin Film," *Sensors and Actuators B*, **201**, 181-186 (1994).
8. Beiping. Yan, Jun. Peng and Changchun. Chai, "Gas Sensing Properties of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Thin Film Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **245**, 225-227 (1994)
9. W. Y. Chung and D. D. Lee, "Characteristics of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Thick Film Gas Sensor," *Thin Solid Films*, **200**, 329-339 (1991).
10. Yoshicka Bando, Shigeo Horii and Toshio Takata, "Reactive Condensation and Magnetic Properties of Iron Oxide films," *Jpn. J. Apply. Phys.*, **17**(6), 1037-1042 (1978).