

열처리 조건에 따른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 계 박막형 가스센서의 제조 및 특성평가

김찬원 · 심성은 · 최성철
한양대학교 무기재료공학과
(1999년 5월 14일 접수)

Characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ Thin Film Gas Sensor Fabricated by Varying Annealing Conditions

Chan-Won Kim, Seong-Eun Sim and Sung-Churl Choi

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

(Received May 14, 1999)

초 록

APCVD법에 의해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 SnO_2 박막을 복합 층상 구조의 형태로 증착하였으며 400°C, 4 h의 조건에서 열처리 하였다. EDS 및 XRD 분석결과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 SnO_2 상의 형성과 층간 계면에서의 금속 이온의 상호 확산을 확인하였다. 증착조건에 따른 SnO_2 결정립의 크기변화를 조사한 결과 결정립의 크기는 증착시간과 증착온도 모두의 영향을 받음을 알 수 있었다. 복합 층상의 센서를 제작하여 측정온도 250°C에서 100 ppm과 1000 ppm에서의 NO 가스에 대한 감지능을 측정된 결과 각각 6, 14이고 응답특성은 10초의 특성을 나타내었으며, 센서의 층상화를 통해 단일상 센서의 단점을 보완할 수 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ multi-layer thin films were fabricated by APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition), and annealed at 400°C for 4 h. Diffusion of metal ions at the boundary of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and SnO_2 layers was analyzed by SEM, EDS and XRD. The crystallite size of SnO_2 was affected by the deposition temperature and time. The gas sensitivity (R_g/R_a) of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ multi-layer thin film gas sensor for NO gas contents of 100 ppm and 1000 ppm was 6 and 14 respectively and the response time was 10 sec. The gas sensitivity of thin film gas sensor was improved by multi-layer process.

Key word : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SnO_2 , Multi-layer, Thin film, Sensor

1. 서 론

자동차 엔진의 연소 가스 및 일부 유해 가스들은 후각으로 감지하기 어려우므로 이를 사전에 감지하는 것은 매우 중요한 일이다. 최근에는 센서의 가열에 소모되는 에너지와 가스 흡착의 활성화 에너지를 줄이기 위하여 센서의 박막화를 통한 microsensor의 제조에 관심이 집중되고 있다. 그러나 아직까지 박막형 센서는 bulk형 센서에 비하여 가스 선택성과 안정성 면에서 우수한 특성을 나타내지 못하고 있으며, 박막형 가스 센서의 감지능 향상을 위한 미세구조 및 가스 흡착 기구들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

NO계 배기가스에 대해 SnO_2 가 우수한 감지능을 발휘하는 것으로 알려져 있으며, 수 ppm의 가스농도에 대해서도 감도가 뛰어난 것으로 보고되고 있다.^{1,2)} 그러나

SnO_2 는 가스의 흡착 및 센서 표면의 신선화 시간이크고, 사용시간에 따라 센서 감지능의 안정성이 저하되는 단점을 나타내는 것으로 알려져 있다.³⁾ 한편, 최근 활발히 연구되고 있는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가스 센서의 경우, 배기가스에 대한 감지 특성은 기존의 재료에 비해 다소 낮지만 가스에 대한 반응시간이 비교적 짧고 안정성이 우수한 장점을 갖고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 가스 감지능의 향상, 가스 감지에 대한 안정성(stability) 및 응답속도(response time)의 증진을 위해 배기가스 감지에 우수한 특성을 나타내는 SnO_2 박막을 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 적층시킨 복합 층상형(multi-layer type) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 계 가스 센서를 제조하였으며, 열처리를 통하여 층간 경계에서의 상호 확산을 유도하였다. SEM 및 XRD 관찰을 통해 제조된 시편의 미세구조와 결정상을, EDS 분석을 통해 열처리 조건에 따른 계면에서의 확

산을 분석하였다. 제조된 α -Fe₂O₃/SnO₂계 가스센서로 NO 가스에 대한 가스 감도, 응답 속도, 안정성을 측정하여 실제 가스 센서로서의 응용 가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

알루미나 기판 위에 스퍼터링법으로 Pt 전극과 Pt 발열체를 각각 2000Å, 1000Å 정도의 두께로 형성시켰다. Pt 와이어와 Pt 전극의 연결은 Ag paste를 사용하여 500°C에서 열처리, 접합시켰으며 알루미나 성분의 세라믹 접착제를 200°C 정도로 가열, 부착하여 Ag paste와 발열체가 SnO₂ 증착시 손상되지 않도록 하였다. 그 위에 precursor로 Fe(CO)₅ (Strem Chem. Co. USA, 99.8%)와 SnCl₄ (Kanto Co, Japan, 98%)를 사용하여 α -Fe₂O₃/SnO₂계 층상형 센서를 제조하였다. Ar과 O₂ gas의 비는 18°C인 precursor의 증기압에 대해 Schaus가 제안한 식⁷⁾에 따라 Table 1과 같이 결정하였다. α -Fe₂O₃는 이전 실험의 결과에 따라⁸⁾ 175°C의 온도에서 Ar과 O₂의 양을 조절하면서 Fe(CO)₅의 몰비를 맞추어 증착하였다. 또한 α -Fe₂O₃ 막 위에 SnO₂막의 증착은 350°C, 450°C, 550°C의 온도에서 증착시간을 변화시켜 줌으로써 막의 두께를 조절하였다. 증착된 α -Fe₂O₃ 박막이나 전극이 기판과의 경계에서 전기회로상의 단락이 되는 것을 방지하기 위해 연마된 알루미나 기판을 사용하였다. α -Fe₂O₃/SnO₂ 층상막을 400°C에서 열처리시킨 후 SEM (Jeol JXA 840A, Japan), EDS (Link An 10/855, UK) 및 XRD (Rigaku Co., Japan)를 이용하여 SnO₂막과 α -Fe₂O₃막의 계면 반응을 조사하였다.

스검지특성은 밀폐된 챔버(Chamber)에 단속 주입법으로 가스를 공급하면서 측정하였으며, 사용된 챔버의 구조는 Fig. 1과 같다. 센서의 발열체에 DC 1.5~2 V를 인가 작동온도를 250°C로 유지하고 NO 가스를 100 ppm 및 1000 ppm으로 변화시키면서 검지감도를 측정하였다.

Table 1. Deposition Conditions

	α -Fe ₂ O ₃	SnO ₂
Presursor	Fe(CO) ₅	SnCl ₄
Deposition Temperature	175°C	350°C, 450°C, 550°C
Deposition time	12 minute	1, 2, 3, 5, 10, 20 minute
Pressure	1 torr	1 torr
Flow rate Ar : O ₂	106sccm : 26sccm	197sccm : 17sccm

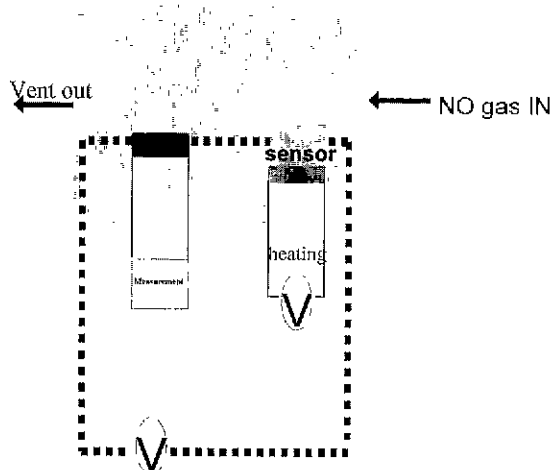


Fig. 1. Schematic illustration of chamber for gas sensitivity measurement.

3. 실험결과

3.1. α -Fe₂O₃ 및 SnO₂ 박막의 증착

Fig 2. 에 175°C에서 얻어진 Fe₂O₃를 400°C에서 열처리 한 시편에 대한 XRD pattern을 나타내었으며 α -Fe₂O₃ 박막이 형성됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 3.에 175°C, 12분의 조건에서 증착한 α -Fe₂O₃ 위에 증착조건을 변화시키면서 성장시킨 SnO₂ 막의 표면 XRD pattern을 나타내었다 피크강도의 차이는 있지만 350°C, 450°C 및 550°C의 증착온도 모두에서 α -Fe₂O₃와 SnO₂ 상이 동시에 나타났다. 350°C에서 SnO₂ 증착시간을 1분에서 20분으로 증가시킴에 따라 α -Fe₂O₃ 피크강도의 감소와 SnO₂ 피크의 현저한 증가를 관찰할 수 있었으며, 박막의 두께 또한 0.5 μ m에서 2 μ m로 증

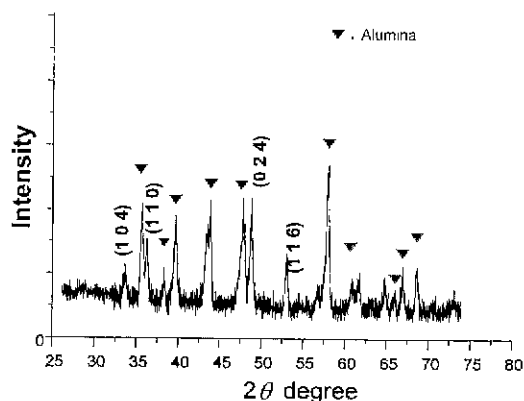


Fig. 2. XRD pattern of α -Fe₂O₃.

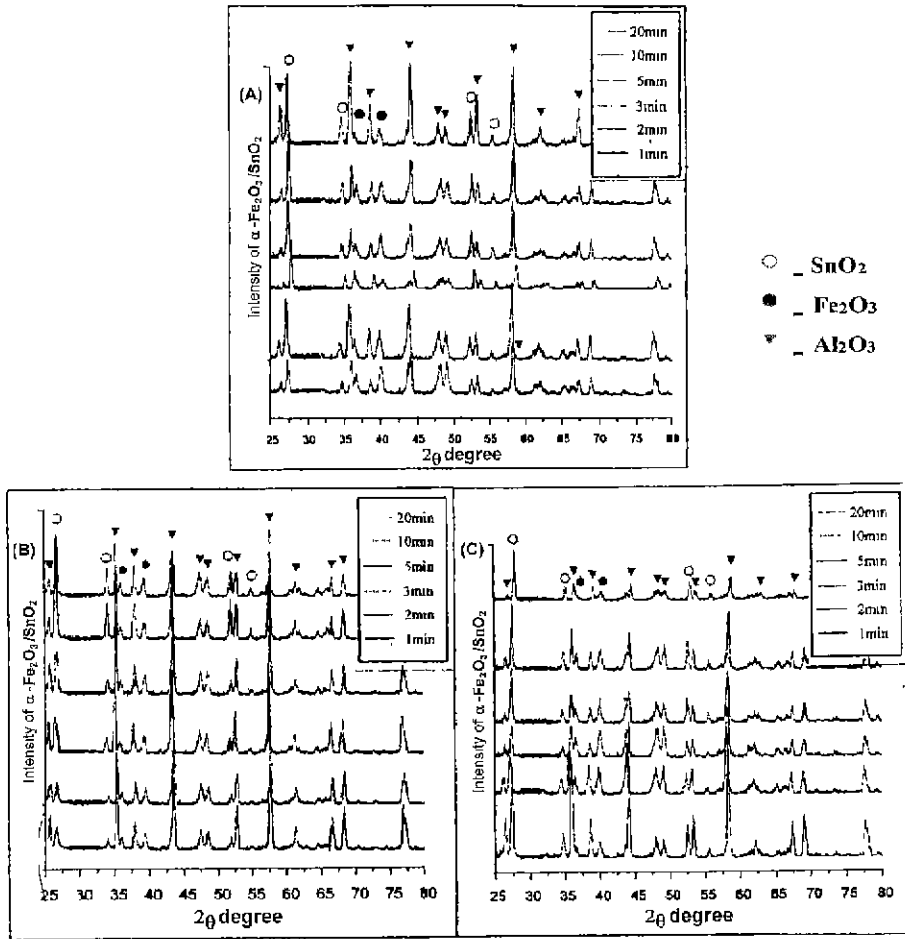


Fig. 3. XRD patterns of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ layer was deposited at 175°C and 12 min, and SnO_2 layer was deposited for 1 to 20 min at: (A) 350°C , (B) 450°C and (C) 550°C .

가하였다. 450°C 및 550°C 의 증착온도에서는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 알루미나 기판의 XRD 피크강도가 현저히 감소됨을 관찰할 수 있었다 이러한 결과는 CVD 과정에서 기판온도가 증가함에 따라 증착되는 SnO_2 입자의 열에너지가 증가하고 이에 따라 SnO_2 의 증착이 활발해졌기 때문이다. 특히 550°C 에서 SnO_2 를 증착하였을 때는 증착시간과 무관하게 SnO_2 의 XRD 피크가 350°C 나 450°C 일 때 보다 상대적으로 강하게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다 이는 Fig.4와 같이 증착온도에 따라 SnO_2 막의 두께가 급격히 증가하기 때문으로 생각된다.

Fig. 5에 Fig. 3.과 동일한 조건의 시편들의 열처리 조건에 따른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 복합층의 XRD patterns을 나타내었다. 400°C 에서 4시간 열처리 하였을 때 (a), (b)의 시편들은 SnO_2 의 피크가 현저히 감소한 것을 확인할 수 있었던 반면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 피크는 별다른 변화를 보이

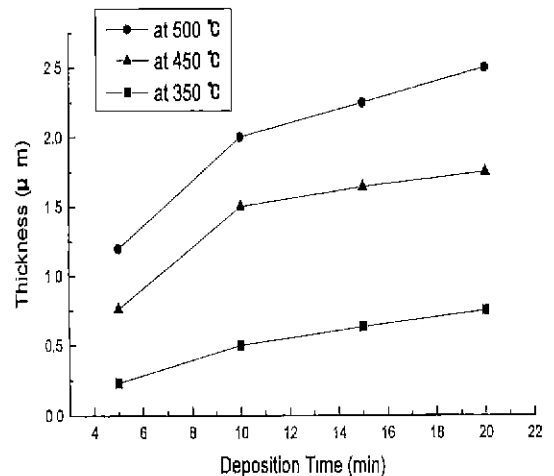


Fig. 4. Thin film thickness with deposition time.

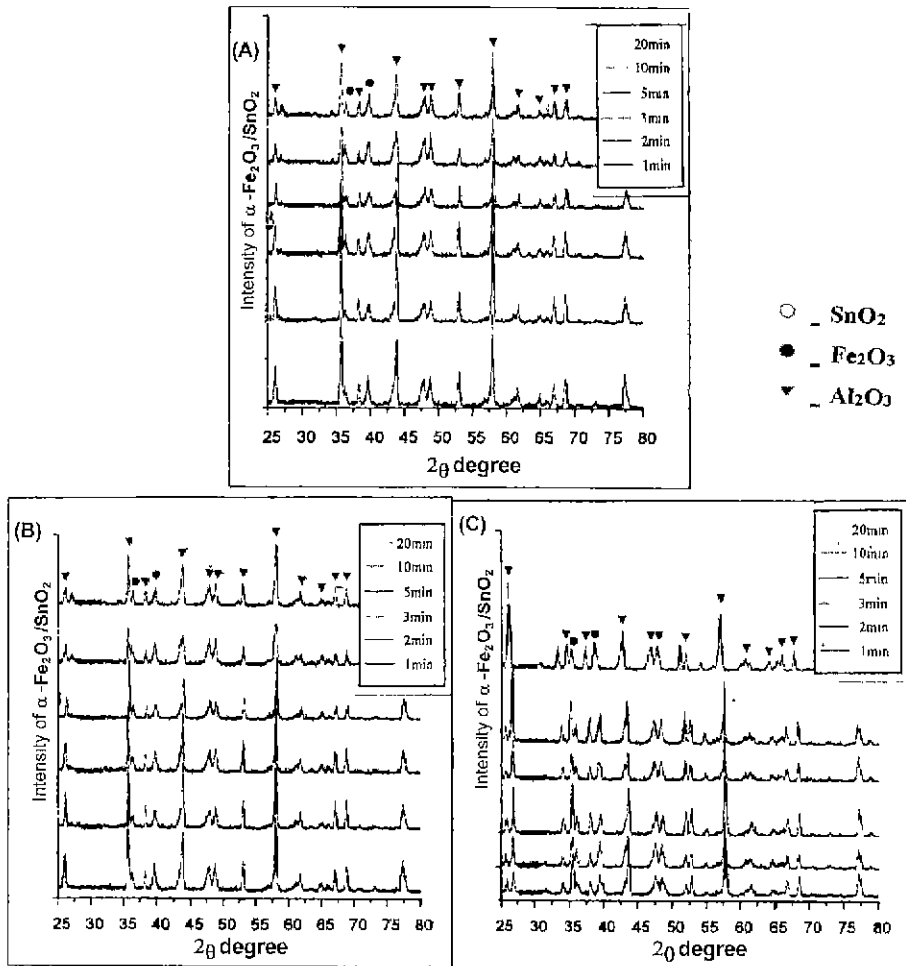


Fig. 5. XRD pattern of annealed α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. α - Fe_2O_3 layer was deposited at 200°C and 12 min, and SnO_2 layer was deposited at; (A) 350°C , (B) 450°C and (C) 550°C for 1 to 20 min and annealed at 400°C for 4 h

지 않았다. 이러한 결과는 비교적 낮은 온도에서 증착된 SnO_2 가 고온에서 장시간 열처리시 상변화에 의해 변질된 것으로 추정되며, 그에 비해 α - Fe_2O_3 는 그 위에 SnO_2 가 덮여있어서 열처리에 크게 영향을 받지 않았기 때문으로 생각된다. 한편 550°C 에서 증착한 경우에는 열처리 후에도 SnO_2 의 피크에 변화가 생기지 않았으며, 이는 열처리온도 (400°C) 보다 고온에서 증착이 이루어졌기 때문으로 생각된다. 이러한 결과로부터 증착온도 조절 및 열처리 과정을 통해 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 막의 상형성을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6에 XRD data로부터 계산된⁷⁾ 증착온도 변화에 따른 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 의 crystallite 크기를 나타내었다. α - Fe_2O_3 상의 crystallite는 175°C , 12분의 증착조건에서 156 \AA 의 평균크기를 나타내었으며, SnO_2 의 crystallite

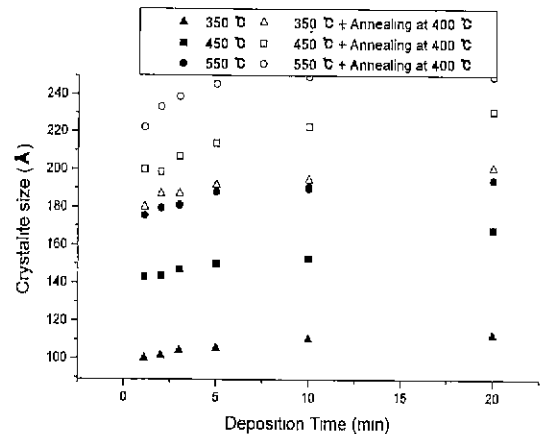


Fig. 6. Crystallite size (Å) of α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$.

크기는 증착시간과 증착온도 모두의 영향을 받을 수 있었다. 증착온도에 따라 결정립 크기가 증가한 것은 증착온도가 증가함에 따라 기판 표면위에 존재하는 SnO₂의 성장이 활발히 진행되었기 때문으로 생각된다

3.2. α-Fe₂O₃막과 SnO₂막의 경계(boundary)

Fig. 7. 에 SEM과 EDS로 측정된 α-Fe₂O₃/SnO₂ 복합체의 미세구조 및 두께에 따른 조성변화를 나타내었다. SnO₂를 α-Fe₂O₃ 위에 450°C에서 5분간 증착시킨 경우 α-Fe₂O₃와 SnO₂의 두께는 각각 2 μm와 0.8 μm 이고, SnO₂와 α-Fe₂O₃ 사이에는 비교적 양호한 접합상태를 보였다. EDS 분석에 의해 SnO₂ 박막 내에서 Fe를, Fe₂O₃ 박막 내에서는 Sn을 각각 검출할 수 있었다. 이는 SnO₂가 증착되는 온도 조건에서 금속이온들이 α-Fe₂O₃/SnO₂ 계면에서 상호 확산했기 때문으로 생각되며, 이때 SnO₂ 막의 두께가 증가하여도 그 표면에서 Fe₂O₃가 검출됨을 알 수 있었다.

Fig. 8. 은 Fig 7과 같은 조건의 α-Fe₂O₃ 위에 SnO₂를 450°C에서 20분 동안 증착한 복합층의 단면을 나타내었다. α-Fe₂O₃와 SnO₂ 막의 두께는 각각 2 μm 1.8 μm로 FIG. 7의 조건에 비해 SnO₂ 막의 두께가 많이 증가하였으나, EDS로 관찰한 이온농도는 Fig. 7과 유사한 경향을 나타내었다. SnO₂ 증착막 내에서의 Fe 이온

의 확산을 보다 자세히 관찰하기 위해 SnO₂를 표면과 내부의 2구간으로 나누어 분석한 결과 SnO₂의 표면쪽에서도 Fe 이온이 검출되었으며, 내부와 표면의 Fe 이온의 농도에 큰 차이가 존재하지 않는 것으로 볼 때 Fe 이온의 확산속도가 매우 빠름을 알 수 있었다. 550°C에서 증착된 SnO₂ 막의 경우 (Fig. 9) 증착속도가 450°C나 350°C에서보다 우수하였으나 일부 막이 분리되는 현상과 SnO₂ 입자들이 응집하는 현상이 관찰되었다

3.3. 가스 센서의 감지도 측정

Fig. 10에 α-Fe₂O₃/SnO₂계 센서의 NO 가스에 대한 감지능(sensivity) 측정결과를 나타내었다. NO 가스를 흘려준 후 약 10초 후에 센서의 저항이 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, NO 가스의 농도를 100 ppm에서 1000 ppm으로 증가시킴에 따라 감지능은 6에서 14로 증가하였다. 이러한 결과로 볼 때 α-Fe₂O₃/SnO₂계 센서는 α-Fe₂O₃ 단일상의 경우일 때보다 감지능이 2~3, 응답시간은 2초 향상되었고, 또한 SnO₂ 단일상의 경우보다 6⁹ 가스 감지 응답 시간이 감소됨을 알 수 있었다. 따라서, α-Fe₂O₃상과 SnO₂상을 적층하여 가스 센서를 제조할 경우 기존의 단상 박막 센서에 비해 배기 가스에 대한 감지능력과 감지속도를 동시에 향상시킴을 알 수 있었다.

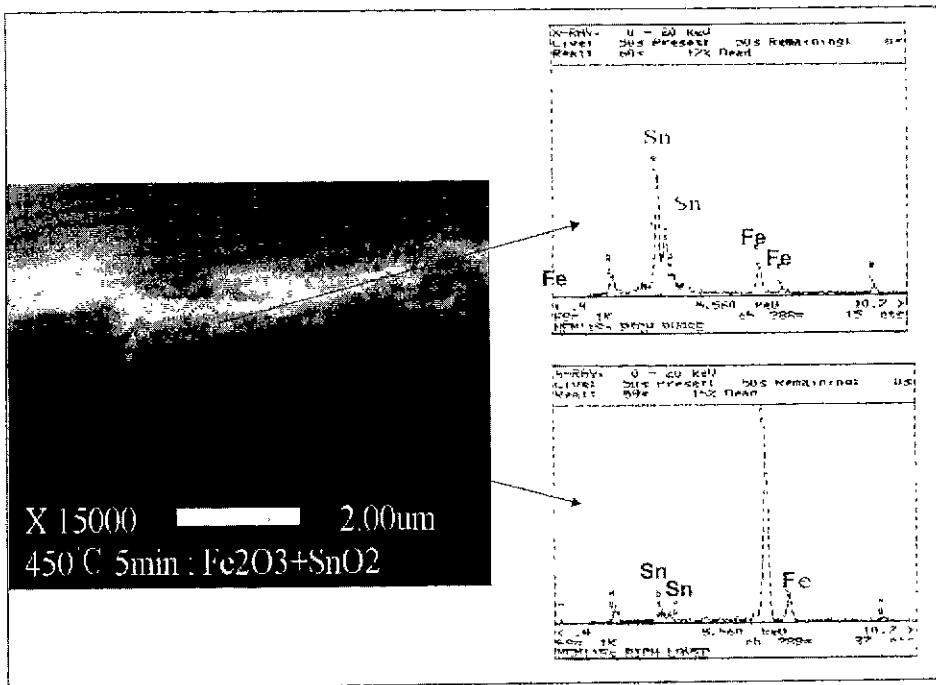


Fig. 7. EDS and SEM Analysis of α-Fe₂O₃/SnO₂ deposited at 450°C/175°C for 5/12 min.

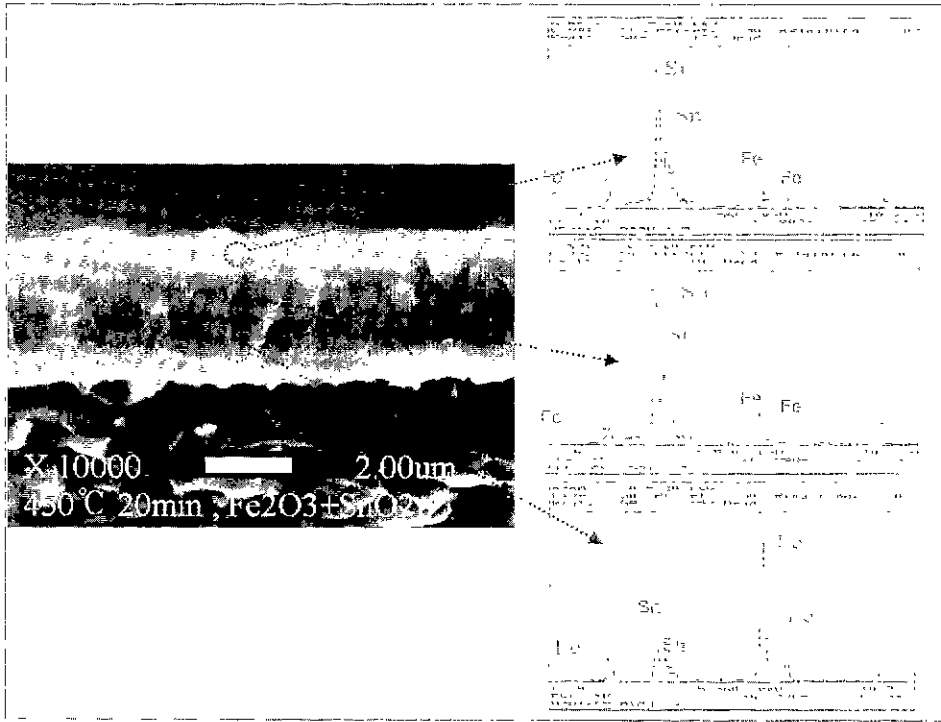


Fig. 8. EDS and SEM Analysis of α -Fe₂O₃/SnO₂ deposited at 450°C/175°C for 20/12 min

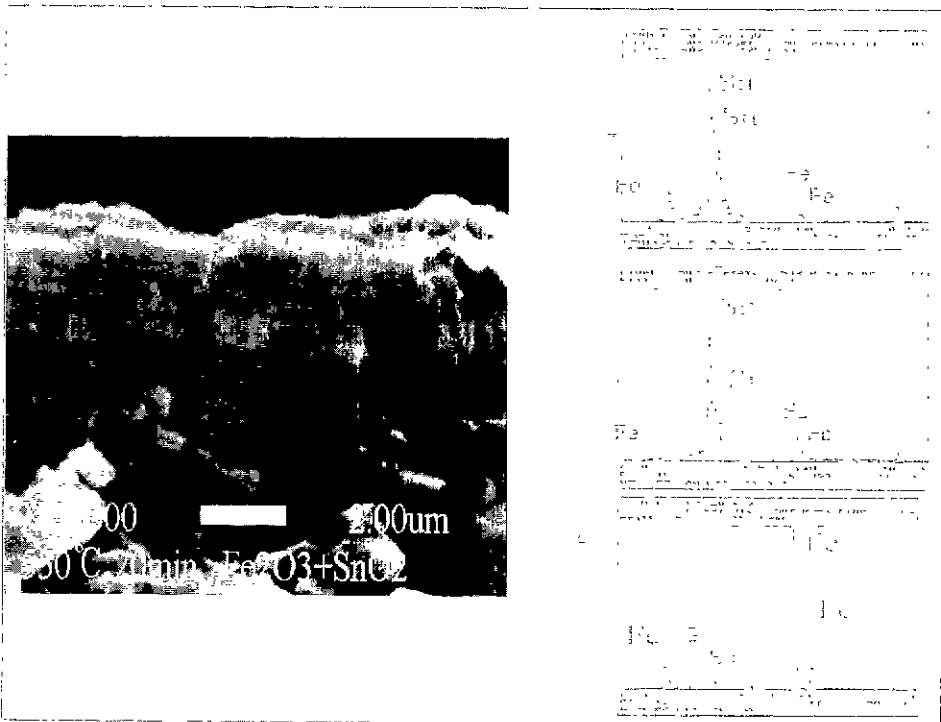


Fig. 9. EDS and SEM Analysis of α -Fe₂O₃/SnO₂ deposited at 550°C/175°C for 20/12 min.

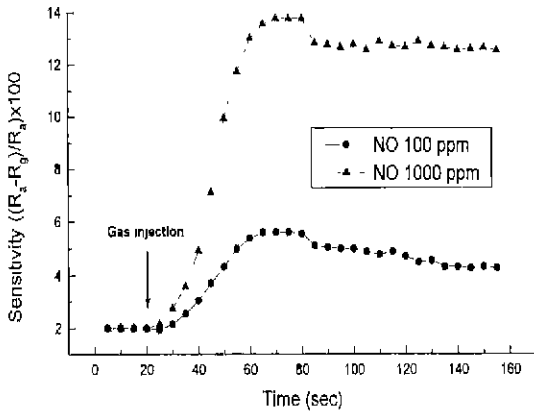


Fig. 10. Sensitivity of the NO gas

4. 결 론

Precursor로 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 와 SnCl_4 를 사용하여 $2 \mu\text{m}$ 의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 박막을 증착한 후, SnO_2 를 그 위에 증착하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 계 복합 층상 가스센서를 제조하였다. 증착된 박막의 미세구조와 상 분석을 통해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막 위에 증착된 SnO_2 의 최적의 증착조건은 450°C , 5분이며, 400°C 에서의 열처리결과 금속이온들의 활발한 상호확산이 일어남을 알 수 있었다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 막의 NO 가스에 대한 감도(R_t/R_0) 측정 결과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 단점인 NO 가스에 대한 감도가 14로 향상되었고, SnO_2 센서에 비해 가스 탐지 응답시간이 10초로 향상되었다. 이러한 결과로부터 적층형 센서를 제조함으로써 기존의 단일상 센서의 특성개선이 가능함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. M. J. Madou and S. R. Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Device," pp. 159, Academic Press, San Diego, 1989.
2. G. Sberveglieri, "Classical and Novel Techniques for the Preparation of SnO_2 Thin-Film Gas Sensor," *Sensor and Actuators B*, **6**, 239-247 (1992)
3. J. C. Anderson, "Thin Film Transducers and Sensors," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (3), 610-616 (1986)
4. B. Yan, J. Peng and C. Chai, "Gas-Sensing Properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **245**, 225-227 (1994).
5. C. F. Schaus, W. J. Schaff and J. R. Shealy, "OMPVE Growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As})$ Heterostructures for Optical and Electronic Device Applications," *J. Cryst. Growth* **77**, 360-366 (1986).
6. N. Barson and A. Toxnesen, "The Temperature Dependence of the Response of SnO_2 Based Gas Sensing Layers to O_2 , CH_4 and CO ," *Sensors and Actuators B*, **26-27**, 45-48 (1995).
7. B. D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction 2nd. ed., pp. 126-128, University of Notre Dame Press, 1977
8. I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, M. C. Horrillo, J. Getino, J. Rino and J. A. Agapito, "The Effect of Additives in Tin Oxide on the Sensitivity and Selectivity to NO_x and CO ," *Sensor and Actuators B*, **26-27**, 19-23 (1995).
9. I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla and M. C. Horrillo, "The Interaction of Different Oxidizing Agents on Doped Tin Oxide," *Sensors and Actuators B* **24-25**, 512-515 (1995).