

초음파분무법으로 제조한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막의 구조적 및 전기적 특성에 미치는 기판온도 효과

마대영[†] · 김정규

Effects of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Tae Young Ma[†] and Jeong Gyo Kim

Abstract

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films were prepared by ultrasonic spray pyrolysis (USP) on SiO_2 coated Si wafers using iron acetylacetonate as an iron precursor. The crystallographic properties and surface morphologies of the films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out to determine the Fe oxidation states. In order to observe stability of the films to temperature, the resistance variation of the films with an ambient temperature was measured. The effects of substrate temperature on the structural and electrical properties of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films were studied. The films were densified from the substrate temperature of 350°C . The grain size of the films grown at 400°C was shown to be increased abruptly comparing with that of 350°C . The films showed a low resistance variation between the ambient temperature of 300°C and 350°C .

Key Words : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films, ultrasonic spray pyrolysis, iron acetylacetonate, Fe oxidation states

1. 서 론

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막은 n형 반도체 특성을 나타내며 corundum 구조를 갖는 매우 안정된 물질로 알려져 왔으며^[1,2], 최근에는 가스센서의 재료로서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막에 연구가 널리 이루어지고 있다^[3-5].

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막은 CVD^[6-8], rf magnetron sputtering^[9], sol-gel^[10], pyrolysis^[11-12] 등으로 제조되어 왔으나 높은 용융점, 낮은 sputtering yield 등의 이유로 여전히 증착에 어려움을 갖고 있다.

최근에는 초음파분무법이라는 독특한 방법이 보고^[13-16]되어 박막공정 연구자들의 관심을 모으고 있다. 초음파분무장치는 제조장치가 간단하고 사용재료가 저렴하며 미세한 입자의 분해로 막을 형성하기 때문에 비교적 치밀하고도 평탄한 막을 기를 수 있을 뿐 아니라 초음파 진동자의 주파수, 증착온도 등의 조정을 통

해 그레이인 크기, 치밀도 등을 쉽게 제어할 수 있다.

본 연구에서는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막 증착방법 개발의 일환으로 초음파분무법을 사용하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막을 제조하였다. 제조된 막의 원자결합, 결정구조 및 표면형상에 미치는 기판온도의 영향을 조사하였다. 막의 온도 안정성을 평가하기 위하여 측정온도에 따른 저항변화를 측정하였다.

2. 실 험

본 실험을 위해 2개의 분사기를 장착한 초음파분무장치를 자체 제작하였다. 그림 1에 본 실험실에서 제작한 분무장치를 나타내었다. 증착율을 증가시키기 위해 두 대의 초음파발생기를 마주보게 설치하여 양쪽에서 분무하였다. 메탄올에 희석한 iron acetylacetonate를 철(Fe)의 전조로 사용하였으며, 이때 iron acetylacetonate의 농도는 0.05 mol/liter였다. 용액을 파쇄하는(pulverize) 초음파의 주파수는 1.9 MHz였다. 질소를 운송가스로 사용하였으며, flow rate는 1 liter/min였다. 기판온도는 200°C 에서 400°C 까지 변화시켰으며, 기판과 노즐

경상대학교 전기전자공학부 및 RICIC(Department of Electrical & Electronic Engineering and RICIC, Gyeongsang National University)

[†]Corresponding author: tyma@nongae.gsnu.ac.kr
(Received : March 5, 2004, Accepted : June 8, 2004)

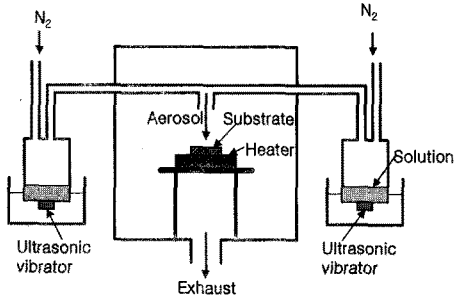


그림 1. 초음파분무장치 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of an ultrasonic spray pyrolysis system.

사이의 간격은 6 cm였다. α -step(Tencor Instrument 500)으로 두께를 측정하였다. XRD, SEM으로 증착된 막의 구조적 특성을 조사하였으며, XPS를 사용하여 Fe의 산화상태를 분석하였다. XPS측정을 위해 AlK_{α} (1486.6 eV)파를 사용하였으며, 측정 장치의 진공도는 1×10^{-6} Pa 이하를 유지하였다. 측정온도 200°C에서 400°C에 걸쳐 α -Fe₂O₃ 막의 저항변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fe의 산화상태

Fe의 산화상태를 확인하기 위하여 XPS측정을 수행하였다. 그림 2는 Fe₂O₃막에 포함된 Fe의 2p core level 스펙트럼을 나타낸 것이다. 표면 전하에 의한 peak shifting을 보정하기 위하여 산소의 1s peak (530.0 eV)를

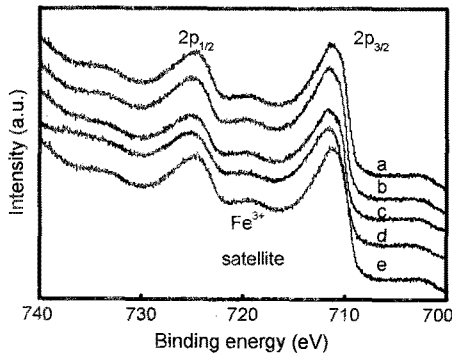


그림 2. Fe₂O₃ 막의 기판온도에 따른 Fe 2p core level 스펙트럼 : (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C, (e) 400°C

Fig. 2. Fe 2p core level spectra for Fe₂O₃ films prepared at : (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C, and (e) 400°C.

기준 peak로 사용하였다. 산소 1s peak는 일반적으로 Fe의 산화상태에 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다^[17,18]. 산소 1s peak를 530.0 eV에 고정시켰을 때, Fe 2p_{3/2} 결합에너지는 711 ± 0.2 eV로 측정되었다. 이것은 기존에 보고^[19]된 Fe³⁺의 결합에너지와 일치하는 값이다. 실제로 Fe³⁺와 Fe²⁺ peak는 미소한 결합에너지 차이 때문에 쉽게 구별되지 않는다. 일반적으로 둘 사이의 구별은 FWHM(Full Width Half Maximum) 및 Fe³⁺의 광전자 방출에 기인하는 작은 위성 peak의 유무에 의존하고 있다^[19,20]. 에피텍셜 성장된 α -Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄ 막의 FWHM은 각각 2.30 및 3.65 eV로 보고^[20]되어 있다. Fe₃O₄ 막의 넓은 peak는 Fe³⁺와 Fe²⁺의 공존에 기인한다. Fe³⁺만 포함하고 있는 α -Fe₂O₃막은 상대적으로 좁은 peak 폭을 나타낸다. 그림 2에서 계산한 FWHM은 기판온도에 상관없이 3.1 ± 0.05 eV였다. Fe₂O₃ 막의 경우, Fe³⁺의 광전자 방출에 의한 위성 peak가 약 719 eV에 나타나는 것으로 알려져 있다^[19,20]. 그림 2에 보이는 위성 peak로 볼 때, 본 실험에서 증착한 막은 Fe₂O₃ 막인 것으로 사료된다. 본 실험에서 제조한 막의 FWHM(약 3.1 eV)이 다른 논문에서 보고한 α -Fe₂O₃ 막(약 2.30 eV)에 비해 큰 이유는 초음파분무법으로 제조된 막의 다결정 때문이다. 일반적으로 다결정 막은 에피텍셜로 성장된 막에 비해 큰 FWHM을 갖는다.

3.2. Fe₂O₃ 막의 결정구조 및 표면형태

그림 3은 Fe₂O₃ 막의 기판온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 증착된 막의 두께는 약 600 nm였다. 증착된 막들은 다결정 상태의 α -Fe₂O₃ 구조를 보였다. XRD결과로부터 Fe₃O₄ 막의 증거는 찾을 수 없었다.

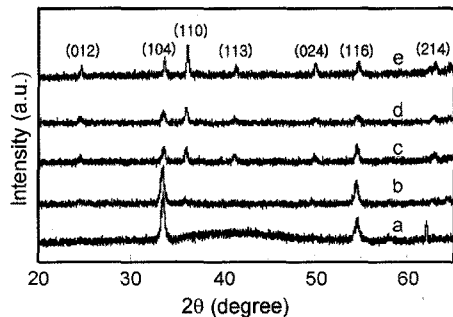


그림 3. α -Fe₂O₃ 막의 기판온도에 따른 XRD 패턴 : (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C, (e) 400°C

Fig. 3. XRD spectra obtained from α -Fe₂O₃ films prepared at : (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C, and (e) 400°C.

200°C에서 증착된 막은 (104) 및 (116) 방향에서 비교적 뚜렷한 peak를 나타내었다. 기판온도가 200°C에서 400°C로 증가함에 따라 (104) 및 (116) peak는 약해지면서 (012), (110), (113), (024) 및 (214) 방향의 peak가 강세를 보였다. 특히 기판온도가 증가함에 따라 (110) 방향이 주도적으로 증가하였다.

Fe_2O_3 막은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[21], $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[22], $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[9]의 3가지 구조를 갖는다. 그 중에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 가장 안정된 물질로 알려져 있으며, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 준안정 상태로 열처리에 의해 쉽게 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변형된다. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 역시 안정성을 갖고 있지 않으며, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 비해 저온에서 증착된다.

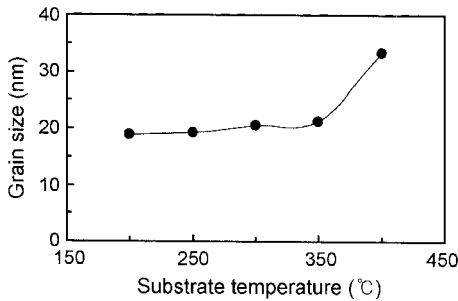


그림 4. 기판온도에 따른 입자의 평균 크기
Fig. 4. Grain size variation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films with substrate temperature.

기판온도가 증가함에 따라 그 세기가 감소하는 (104) 및 (116) peak에는 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 (222) 및 (440) peak가 포함되어 있는 것으로 간주된다. 기판온도 200°C에서 증착된 막에서 뚜렷하게 나타나는 $2\theta = 62^\circ$ 부근의 peak는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 또는 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 기인한 것으로 추정된다. 그림 4에 나타난 (104) peak의 FWHM으로 구한 증착된 막의 입자(grain)크기는 19~33 nm였다. 그림 4에 기판온도에 따른 입자의 크기를 나타내었다. 기판온도에 따라 입자의 크기가 증가함을 보인다.

그림 5는 증착된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 SEM사진을 나타낸 것이다. 200°C와 250°C에서 증착된 막의 경우, 다공성을 띤 비정질인 것처럼 보이거나 XRD결과에 의해 작은 입자들로 구성된 다결정 막임이 확인된 바 있다. 300°C 이상에서 증착된 막의 경우 날카로운 각을 가진 다각형의 형태를 나타내고 있다. 350°C부터 막이 치밀해지는 것으로 관찰되며, 400°C의 경우 350°C에 비해 눈에 띄게 입자의 크기가 증가하였다. XRD 및 SEM결과로 볼 때, 기판온도가 제조된 막의 미세구조에 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

3.3. 주위온도에 따른 저항변화

제조된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막의 온도안정성을 조사하기 위하여 온도에 따른 저항의 변화를 측정하고 그림 6에 그 결과를 나타내었다. 측정온도는 50°C에서 400°C였다. 모

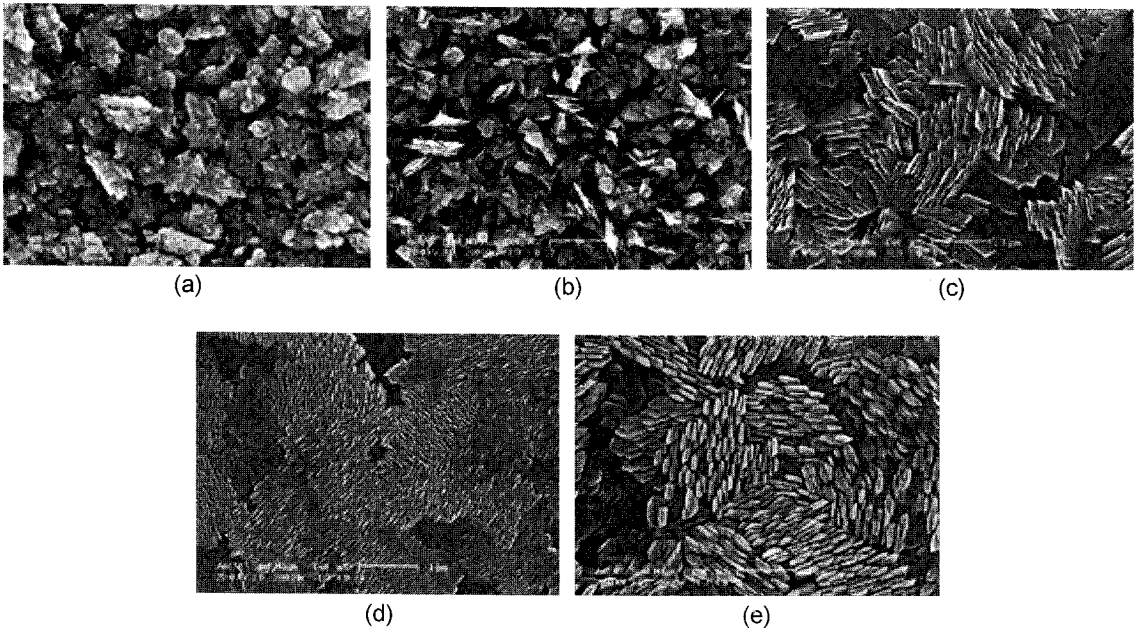


그림 5. 기판온도에 따른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막의 SEM사진 : (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C, (e) 400°C
Fig. 5. SEM micrographs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films prepared at : (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C, and (e) 400°C.

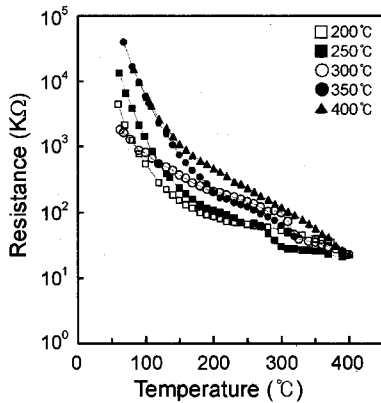


그림 6. 주위온도에 따른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막의 저항 변화
 Fig. 6. Resistance variation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films as a function of ambient temperature. The films were deposited at 200°C(□), 250°C(■), 300°C(○), 350°C(●), and 400°C(▲).

든 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막은 부 저항온도계수를 나타내었다. 저항 온도계수(SR)는 다음과 같이 정의하였다.

$$S_R = [(R_i - R_f)/R_i]/(T_f - T_i) = [AR/R_i]/\Delta T \quad (1)$$

R_i 와 R_f 는 각각 온도 T_i 및 T_f 에서의 저항을 뜻한다. 주위온도 200°C에서 400°C 사이에서 S_R 를 구하였다. 50°C씩 구간을 나누어 계산하였으며, 그림 7에 온도구간별 S_R 를 나타내었다. 전 구간에서 0.02°C⁻¹ 이하의 값을 보였다. 일반적으로 반도체 가스센서는 측정온도 300°C 부근에서 높은 감도를 나타낸다. 기판온도 200°C 및 250°C에서 증착된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막의 경우 측정온도 300°C와 350°C 사이에서 높은 온도안정성을 갖는 것으로 관찰되었다.

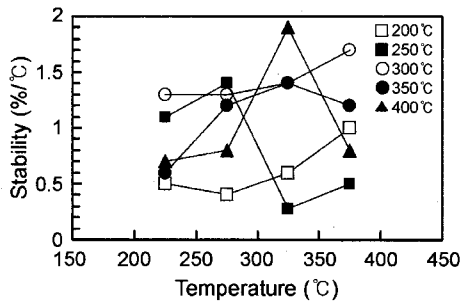


그림 7. 주위온도에 따른 S_R 의 변화
 Fig. 7. Relationship between S_R and ambient temperature for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films. The films were deposited at 200°C(□), 250°C(■), 300°C(○), 350°C(●), and 400°C(▲).

4. 결 론

자체 제작한 초음파분무장치를 사용하여 기판온도 200~400°C에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막을 증착하였다. XPS결과를 통해 증착된 막이 Fe_2O_3 임을 알 수 있었으며, XRD결과로써 제조된 막이 다결정 상태의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막임을 확인하였다. 200°C에서 증착된 막은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 막의 (104) 및 (116) 방향에서 비교적 뚜렷한 XRD peak를 나타내었으나, 기판온도가 200°C에서 400°C로 증가함에 따라 (104) 및 (116) peak는 약해지고 (012), (110), (113), (024) 및 (214) 방향의 peak가 강세를 보였다. 특히 기판온도가 증가함에 따라 (110) 방향이 주도적으로 증가하였다. 기판온도 350°C부터 막이 치밀해 지는 것으로 관찰되었으며, 400°C의 경우 350°C에 비해 눈에 띄게 입자의 크기가 증가하였다. 제조된 막의 온도에 따른 저항 값 측정을 통해 막의 온도안정성을 평가하였으며, 그 결과측정온도 300°C와 350°C 사이에서 높은 온도안정성을 갖는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 한국학술진흥재단의 지원으로 이루어 졌음(KRF-2002-041-D00353).

참고 문헌

- [1] Tetsuhiko Kobayashi, Masatake Haruta, Hiroshi Sano, and Masanori Nakane, "A selective CO sensor using Ti-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with coprecipitated ultrafine particles of gold", *Sensors and Actuators*, vol. 13, Issue 4, pp. 339-349, 1988.
- [2] 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*, vol. 245, pp. 225-227, 1994.
- [3] S. Wang, W. Wang, Z. Jiao, J. Liu, and Y. Qian, "Characterization and gas-sensing properties of nanocrystalline iron(III) oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis on silicon", *Sens. Actuators*, vol. B 69, pp. 22-27, 2000.
- [4] C. V. Gopal reddy, W. Cao, O. K. Tan, and W. Zhu, "Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3(0.9)\text{-SnO}_2(0.1)$ by hydrazine method: Application as an alcohol sensor", *Sens. Actuators*, vol. B 81, pp. 170-175, 2002.
- [5] Pratima Chauhan, S. Annapoorni, and S. K. Trikha, "Humidity-sensing properties of nanocrystalline haematite thin films prepared by sol-gel process-

- ing”, *Thin Solid Films*, vol. 346, pp. 266-268, 1999.
- [6] C. C. Chai, J. Peng, and B. P. Yan, “Characterization of α -Fe₂O₃ thin films deposited by atmospheric pressure CVD onto alumina substrate”, *Sens. Actuators*, vol. B 34, pp. 412-416, 1996.
- [7] Eiji Fujii, Hideo Torii, Atsushi Tomozawa, Ryoichi Takayama, and Takashi Hirao, “Iron oxide films with spinel, corundum and bixbite structure prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition”, *J. Cryst. Growth*, vol. 151, pp. 134-139, 1995.
- [8] Bonamali Pal and Maheshwar Sharon, “Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: A study of photocatalytic properties”, *Thin Solid Films*, vol. 379, pp. 83-88, 2000.
- [9] Huanyuan Wang and Jeanxiang ShenJingfang Qian, “Magneto-optic faraday rotation of sputtered α -Fe₂O₃ film”, *Journal of Mag. and Mag. Mater.*, vol. 73, pp. 103-105, 1988.
- [10] X. Q. Liu, S. W. Tao, and Y. S. Shen, “Preparation and characterization of nanocrystalline α -Fe₂O₃ by a sol-gel process”, *Sens. Actuators*, vol. B 40, pp. 161-165, 1997.
- [11] Y. T. Qian, C. M. Niu, C. Hannigan, and S. Yang, “Preparation and characterization of iron(III) oxide films by a novel spray pyrolysis method”, *J. Solid State Chem.*, vol. 92, pp. 208-121, 1991.
- [12] Y. Xie, W. Wang, and Y. T. Qian, “Deposition and microstructural characterization of NiO thin films by a spray pyrolysis method”, *J. Cryst. Growth*, vol. 167, pp. 656-659, 1996.
- [13] K. Nomura and Y. Ujihira, “Conversion electron Mossbauer study of thin film iron oxide photoelectrodes”, *Thin Solid Films*, vol. 128, pp. 225-230, 1985.
- [14] A. Tiburcio Silver, J. C. Joubert, and M. Labeau, “Etudes sur la croissance, la structure et la composition de couches minces de ZnO et ZnO dope a l’indium, obtenues par procede pyrosol”, *Thin Solid Films*, vol. 197, pp. 195-214, 1991.
- [15] Tae Young Ma and Soo Chul Lee, “Effects of aluminum content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminum-doped ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *J. Mater. Sci.*, vol. 11, pp. 305, 2000.
- [16] Tae Young Ma and Dae Keun Shim, “Effects of rapid thermal annealing on the morphology and electrical properties of ZnO/In films”, *Thin Solid Films*, vol. 410, pp. 8-13, 2002.
- [17] C. R. Brundle, T. J. Chuang, and K. Wandelt, “Core and valence level photoemission studies of iron oxide surfaces and the oxidation of iron”, *Surf. Sci.*, vol. 68, pp. 459-468, 1977.
- [18] P. S. Bagus, C. R. Brundle, T. J. Chuang, and K. Wandelt, “Width of the *d*-level final-state structure observed in the photoemission spectra of Fe_xO”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, pp. 1226-1229, 1977.
- [19] S. I. Yi, Y. Liang, S. Thevuthasan, and S. A. Chambers, “Morphological and structural investigation of the early stages of epitaxial growth of α -Fe₂O₃ (0001) on and α -Al₂O₃(0001) by oxygen-plasma-assisted MBE”, *Surf. Sci.*, vol. 443, pp. 212-220, 1999.
- [20] Y. J. Kim, Y. Gao, and S. A. Chambers, “Selective growth and characterization of pure, epitaxial α -Fe₂O₃(0001) and Fe₃O₄(001) films by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *Surf. Sci.*, vol. 371, pp. 358-370, 1997.
- [21] K. Shalini, G. N. Subbanna, S. Chandrasekaran, and S. A. Shivashankar, “Thin film of iron oxide by low pressure MOCVD using a novel precursor: Tris(*t*-butyl-3-oxo-butanoato)iron(III)”, *Thin Solid Films*, vol. 424, pp. 56-60, 2003.
- [22] Masafumi Chiba, Kazumasa Morio, and Yoshiharu Koizumi, “Microstructure and magnetic properties of iron oxide thin films by solid reaction”, *J. of Mag. and Mag. Mater.*, vol. 239, pp. 457-460, 2002.

마 대 영

- [센서학회지 제11권 제1호] 논문2002-11-1-03 p. 27 참조
- 현재 경상대학교 전기전자공학부 교수

김 정 규

- [센서학회지 제11권 제1호] 논문2002-11-1-03 p. 27 참조
- 현재 경상대학교 전기전자공학부 교수