

PECVD 법에 의한 가스센서용 다공성 α -Fe₂O₃ 박막 제조

논문
12-2-9

Fabrication of a Porous α -Fe₂O₃ Thin Film by PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) for Gas Sensor Application

이은태*, 장건익*, 정용선**

(Eun-Tae Lee*, Gun-Eik Jang* and Yong-Sun Chung**)

Abstract

α -Fe₂O₃ thin films deposited on Al₂O₃ were prepared by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) process using Fe(CO)₅. α -Fe₂O₃ phase was quite stable in the temperature range from 80℃ to 120℃. Microstructure of α -Fe₂O₃ thin film at RF power of 100W showed the porous island structure. As RF power increased above 100W, microstructure of α -Fe₂O₃ thin film was changed into the dense structure. As a result of BET measurement, non-polished substrate had the wider specific surface area than that of polished substrate. The optimum condition to obtain the porous structure of α -Fe₂O₃ thin film on non-polished substrate was substrate temperature of 80~120℃, deposition rate of 160Å/min and RF power of 100W.

Key Words(중요어) : α -Fe₂O₃(α 산화철), porous thin film(다공성 박막), PECVD(플라즈마 화학기상 증착)

1. 서 론

최근 첨단기술의 급속한 발전에 따라 각종 산업기술 분야에서부터 차량 및 주거환경, 환경오염, 계측 장비에 이르기까지 우수한 감지특성을 지닌 가스 감지소자가 절실히 필요하게 되었다. 가스 감지소자는 LPG용 가스센서의 실용화 이래 중요성이 인식되었고, 감지하고자 하는 가스도 LPG, LNG, O₂, CO, CO₂, NO_x, NH₄ 등 다양하다. 가스센서의 제조방법은 크게, 소결하여 제조하는 벌크형(Bulk), Silk screen printing법을 이용하여 제조하는 후막형, PVD 또는 CVD법을 이용하여 제조하는 박막형으로 구별된다. 현재 가연성 가스 누출 감지에 주로 사용되는 방식은 반도체 방식으로, 특히 저농도의 가스감지에 유효하고, 가스의 선택성이 있으며, 간단한 회로경보장치를 만들 수 있고 값이 저렴하다는 등의 장점이 있다. 반도체식 가스센서는 소자를 일정한온도를 가열하여 이용하는 경우가 많으므로 공기중에서도 고

온에서 안정한 산화물 반도체가 주로 이용되고 있다. 가스감지소자로서 현재 광범위하게 연구되고 있는 반도체식 금속 산화물계는 ZnO와 SnO₂¹⁻³⁾로 감지특성 면에서 우수하게 평가되고 있지만 비싼 귀금속 촉매를 필요로 하거나, 화학적 안정성면에서 문제가 있다. 반면에 최근에 주목받기 시작한 α -Fe₂O₃는 1970년 일본에서 소결된 Fe₂O₃가 상업화되었다^{4,5)}. α -Fe₂O₃는 안정한 코런덤형 결정구조를 가지며 철산화물중에서 화학양론조성에서 벗어나는 정도가 아주 작은 물질이다. 정압하에서 산소부족형으로 Fe₂O_{3-x}의 화학식으로 표현되며, 실온에서의 비저항은 철산화물중 가장 크며 10¹⁰·cm 정도로 x에 대한 의존성은 매우 적지만, 화학적으로 안정하고 귀금속 촉매 없이도 우수한 감지특성을 나타낸다고 보고되고 있어, α -Fe₂O₃의 입자크기를 미세화하고 다공성을 높임으로써 가스감도를 훨씬 더 증대시킬 수 있는 것으로 알려져있다⁶⁻⁹⁾.

본 연구에서는 기존의 벌크나 후막 제조 공정에서 벗어난 박막 기법을 이용, IC(Integrated Circuit) 기능이 가능한 환원성 가스센서용 α -Fe₂O₃ 재질을 제조하고자 하였다. 특히 저온, 저압 증착이 가능한 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)법을 이용, 미세한 입자크기와 다공성을 지닌 센서 재질의 최적 제조조건을 공정변

* : 충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 흥덕구 개신동 산48, Fax : 0431-274-8925
E-mail : gejang@trut.chungbuk.ac.kr)

** : 한양대학교 세라믹소재 연구소
1998년 10월 26일 접수, 1999년 2월 8일 심사완료

수와 연계하여 체계적으로 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 PECVD 장치개략도는 그림 1에 나타내었다. 기판은 거친 Al_2O_3 와 연마된 Al_2O_3 를 사용하였고, 메탄올로 20분 초음파세척 후 챔버 내에 장입되었다. 장입된 기판은 기판의 온도를 올리기가 앞서 아르곤 + 질소가스로 1차 20분간 세척하였으며 기판과 박막사이의 부착력 향상 및 세정을 위하여 재차 20분간 아르곤 기체만으로 플라즈마 에칭 하였다. 실험에서 사용된 α - Fe_2O_3 상의 전구체로는 $Fe(CO)_5$ 를 사용하였으며, 운반가스로는 아르곤 가스를 사용하였고, 전구체를 버블링하여 혼합 탱크에서 O_2 와 반응을 일으킨 후 챔버내로 유입시켰다. 각각의 가스 유량은 MFC(mass flow controller)로 조절하였고, 전구체로 사용한 $Fe(CO)_5$ 의 특성은 표 1과 같다.

표 1. $Fe(CO)_5$ 의 물성

Table 1. The properties of $Fe(CO)_5$

	Tm ($^{\circ}C$)	Tb ($^{\circ}C$)	D (g/cm^3)	Vapor pressure (mmHg)	Phase
$Fe(CO)_5$	-20	103	1.490	28.2(18.4 $^{\circ}C$)	liquid

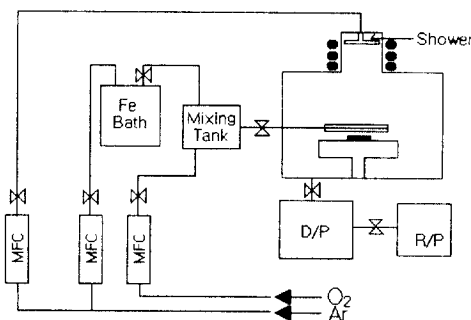


그림 1. PECVD 시스템의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of PECVD system

증착조건은 표 2에 나타내었다. 플라즈마를 발생시켜 플라즈마 안정화시간 1~2분 후 박막을 증착하였으며, 증착이 끝나면 아르곤 분위기에서 20분간 후 열처리 하였다.

표 2. 증착조건

Table 2. Deposition condition

Deposition condition.			
Basal pressure (torr)	10^{-5}	Temperature ($^{\circ}C$)	80, 100, 120, 150, 180, 250, 350 $^{\circ}C$
RF power (W)	100, 150, 200	Time (min)	60
Deposition rate ($\text{\AA}/\text{min}$)	80, 120, 160	Substrate	Al_2O_3

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

3. 결과 및 고찰

3-1. 증착온도에 따른 상형성

그림 2는 플라즈마 RF 출력 100W, 산소 유량 10sccm, 캐리어 가스 10sccm으로 고정하고, 증착온도에 따른 XRD 회절분석 결과이다. 피크는 증착온도 80~120 $^{\circ}C$ 에서 α - Fe_2O_3 상 형성을 나타내는 α - Fe_2O_3 주 피크인 (104)는 33 $^{\circ}$ 에서 (110)은 35 $^{\circ}$ 에서 각각 피크가 나타났으며, 이외에도 증착온도에 관계없이 모든 막에서 α - Fe_2O_3 피크인 (113)은 48 $^{\circ}$ 에서 (116)은 54 $^{\circ}$ 에서 볼 수 있었다. 그러나 증착온도가 증가할수록 (104)의 33 $^{\circ}$ 피크는 점차 감소하여, 150 $^{\circ}C$ 에서는 완전히 사라진 것을 볼 수 있었는데, 이는 온도가 증가할수록 α - Fe_2O_3 상이 점차 불안정하게 됨을 보여주고 있다. 특히 150 $^{\circ}C$ ~300 $^{\circ}C$ 에서는 62 $^{\circ}$ 부근에서 Fe_3O_4 상을 보여주는 (440) 피크가 감지되었으며 250 $^{\circ}C$ 에서는 Fe_3O_4 상을 보여주는 62 $^{\circ}$ 의 (440) 피크와 또 65 $^{\circ}$ 의 (531) 피크도 나타났다. 보고된 바에 의하면 Fe_3O_4 상 형성온도는 300 $^{\circ}C$ 이하로 보고되고 있다¹⁰.

3-2. 플라즈마 RF 출력 변화에 따른 미세구조변화

그림 3은 증착온도 120 $^{\circ}C$, 산소 유량을 10sccm, 아르곤 유량 10sccm으로 고정하고, 플라즈마 RF 출력을 100, 150, 200W로 변화시켜 증착한 박막의 주사전자 현미경의 사진이다. RF 출력을 100W에서 200W로 증가할수록 다공성 구조가 치밀한 형태로 변화되는 것을 알 수 있었다. 이는 RF 출력이

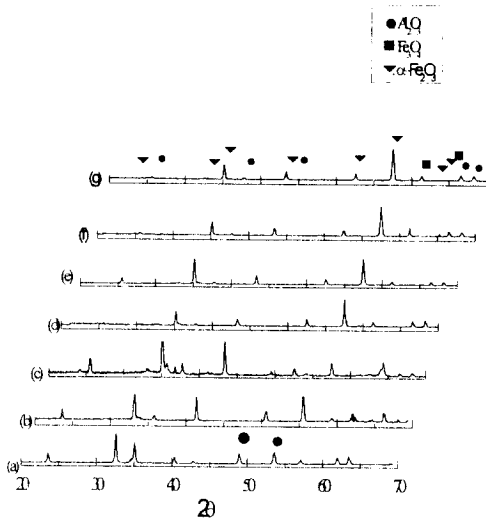
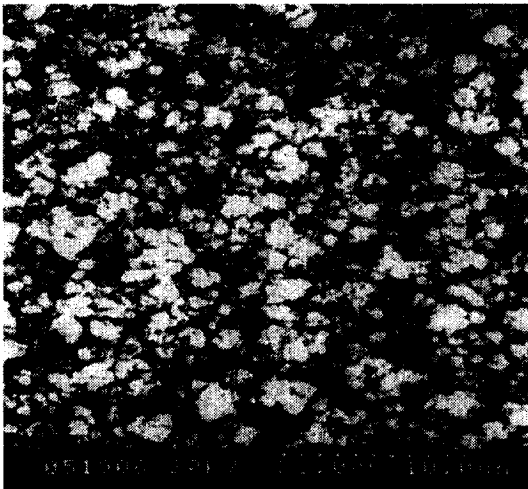


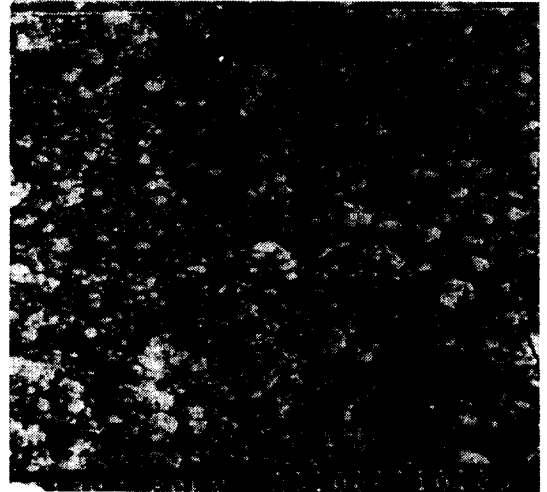
그림 2. 증착온도에 따른 박막의 X선 회절도

Fig. 2. X-ray Diffraction patterns of thin film in terms of deposition temperature : (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 120°C, (d) 150°C, (e) 180°C, (f) 250°C and (g) 350°C.

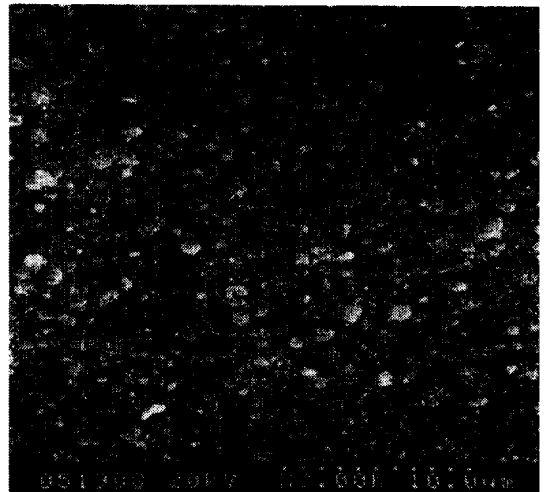
클수록 래디컬이나 이온등의 평균운동에너지가 증가하여 높은 에너지를 가지고 기판에 충돌하게 됨에 따른 미세 조직 내에 기공이 감소되는 것으로 판단된다.



(a)



(b)



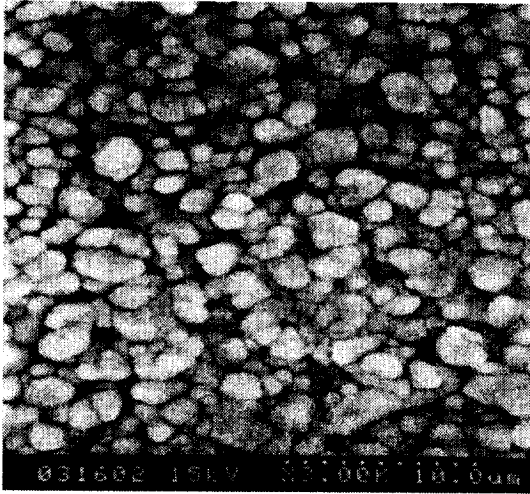
(c)

그림 3. RF 출력에 따른 SEM 표면사진

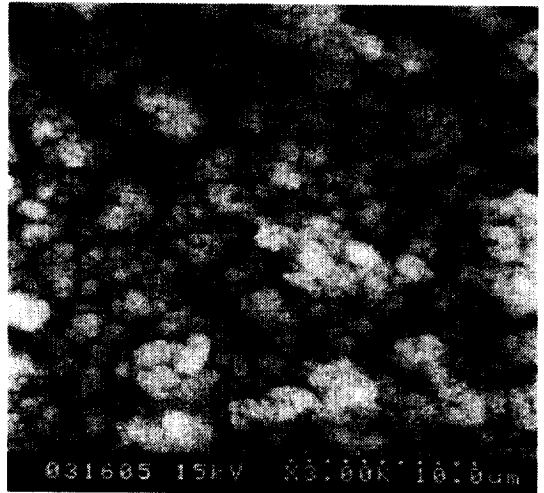
Fig. 3. SEM micrographs of the thin film in terms of RF : (a) 100W, (b) 150W, (c) 200W.

3-3. 증착률에 따른 상형성 및 미세구조변화

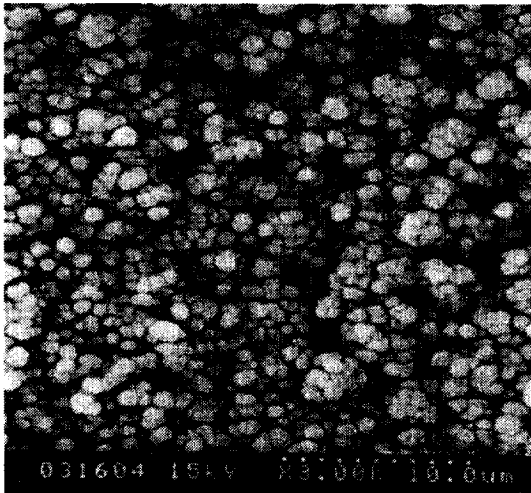
그림 4와 5는 증착온도 120°C, 산소 유량을 10sccm, 아르곤 유량 10sccm, 플라즈마 RF 출력을 100W로 고정시키고, 증착률을 (a) 80 A/min, (b) 120 A/min, (c) 160 A/min로 변화시키면서 증착된 박막에 대한 주사전자 현미경 및 AFM 표면사진 결과이다. 위결과를 비추어볼 때 증착률이 증가할수록 결정성장이 저하되고 박막의 결정립 크기가 점차 감소되는 것을 알 수 있었다.



(a)



(c)



(b)

그림 4. 증착률에 따른 박막의 표면사진

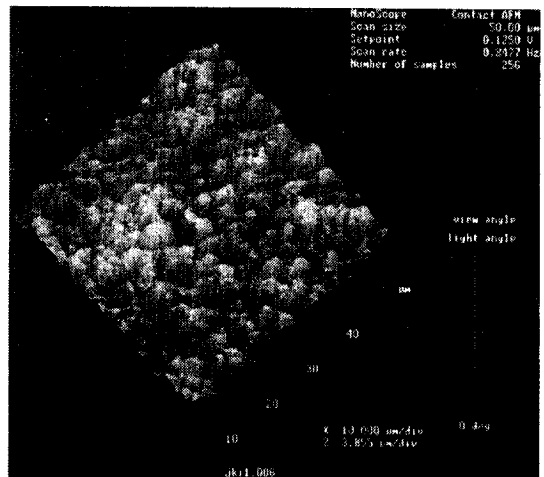
Fig. 4. SEM micrographs of thin films in terms of deposition rates ; (a) 80A/min, (b) 120A/min and (c) 160A/min.

증착두께는 0.05mm였다. 거친 기판인 경우에는 박막과의 부착력이 뛰어났으며, 연마된 기판의 경우에도 부착력은 좋았으나 증착두께가 두꺼울수록 부착력이 점차 감소하였다. 표 3은 BET를 통한 연마된 기판과 거친 기판, 이들위에 증착된 박막의 비표면적 측정 결과이다. 증착된 기판의 표면적은 거친 기판의 경우 비표면적이 1.6792 m²/g 이었으며, 연마

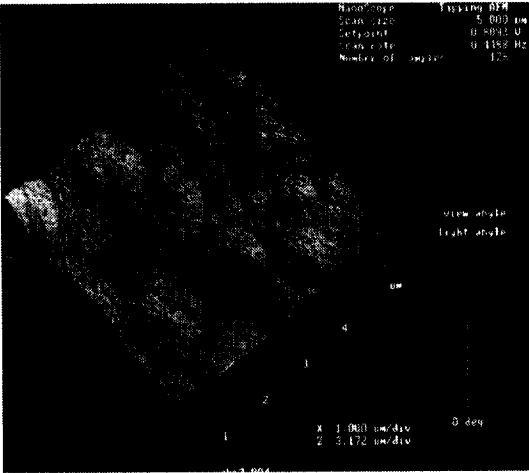
그림 6은 그림 4, 5의 시편에 대한 XRD 회절분석 결과이다. 피크는 증착률에 관계없이, α -Fe₂O₃ 상 형성을 나타내는 α -Fe₂O₃ 주 피크인 33°의 (104)면, 35°의 (104)면 및 24°의 (012)면 그리고 기타 기판으로 사용된 Al₂O₃ 피크들로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 증착률에 관계없이 모든 막에서 α -Fe₂O₃ 상이 안정된 상으로 존재함을 알 수 있었다.

3-4. 기판조도에 따른 박막의 미세구조 및 비표면적변화

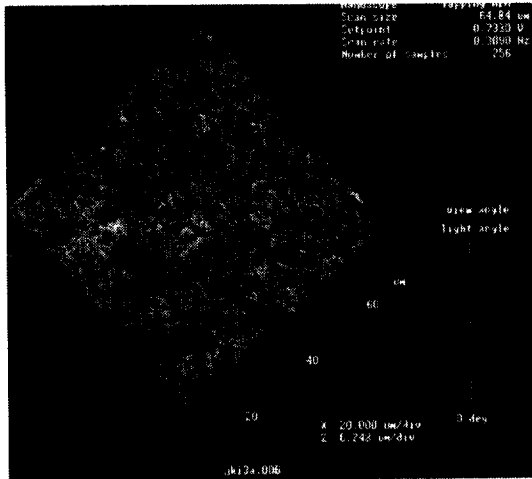
그림 7은 증착온도 120℃, 플라즈마 RF 출력 100W, 산소 유량 10sccm, 캐리어 가스 10sccm으로 고정시키고 거친 기판과 연마된 기판위에 증착한 박막의 비교 단면도이다. 증착은 60분 진행되었으며



(a)



(b)



(c)

그림 5. 증착률에 따른 박막의 AFM 사진

Fig. 5. AFM images of thin films in terms of film deposition rates ; (a) 80 Å/min, (b) 120 Å/min and (c) 160 Å/min.

된 기판의 비표면적은 1.546 m^2/g 이었다. 증착후 거친 기판 위에 증착된 박막의 비표면적은 0.7284 m^2/g 였으며, 연마된 기판의 박막 비표면적은 0.5411 m^2/g 이었다. 따라서 거친 기판 위에 증착된 박막이 연마된 기판위에 증착된 박막보다 비표면적에서 뛰어나 향후 센서재질의 응용에 훨씬 더 적합하다고 판단되었다.

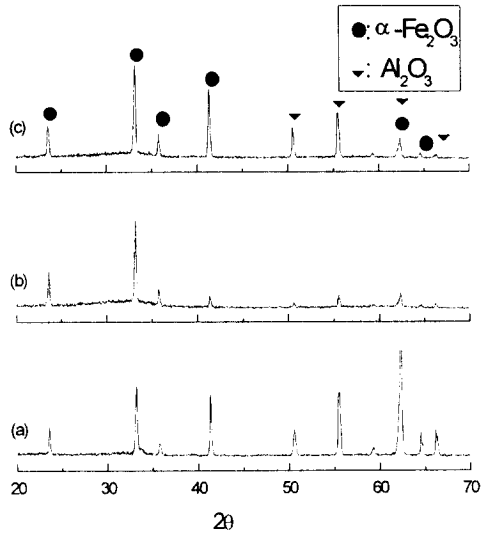
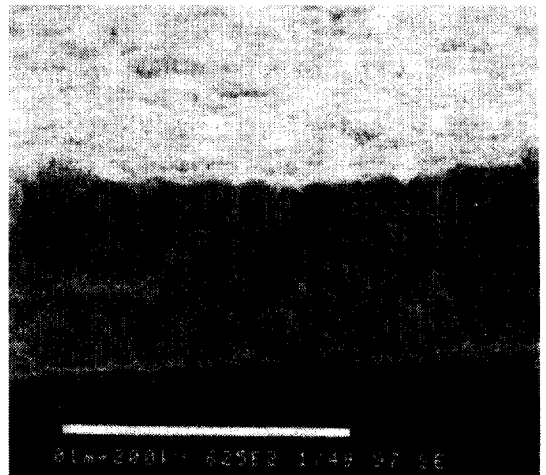


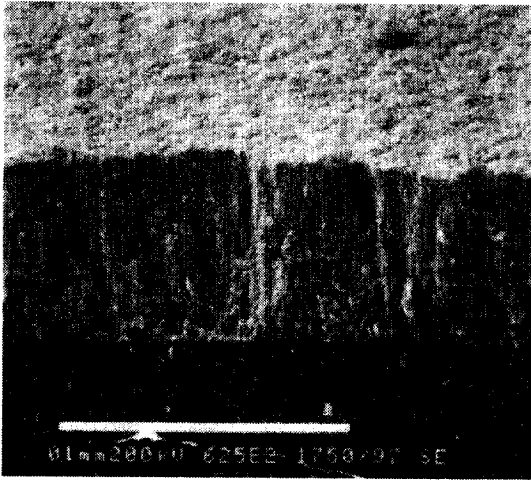
그림 6. 증착률에 따른 박막의 X선 회절도.

Fig. 6. X-ray Diffraction patterns of thin film in terms of deposition rates ; (a) 80 Å/min, (b) 120 Å/min and (c) 160 Å/min.

그림 8은 증착한 박막의 XPS 결과이다. 박막의 성분은 주로 Fe, O로 구성되어 있으나 미소량의 C가 검출되었다. 이는 진구체로 사용된 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 에서 잔류된 CO나 공기중의 C이 흡착된 것으로 사료된다.



(a)



(b)

그림 7. 기판조도에 따른 단면도

Fig. 7. Morphological examination in terms of surface roughness at cross sectional area ;

(a) on non-polished Al_2O_3 substrate and (b) polished Al_2O_3 substrate

표 3. 기판과 증착 조건에 따른 비표면적 측정결과

Table 3. BET measurement depending on substrate and film conditions

Item	specific area (m^2/g)	
Substrate condition	nonpolished substrate	1.6792
	polished substrate	1.546
Film deposition on substrate	nonpolished substrate	0.7284
	polished substrate	0.5411

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 벌크나 후막 제조 공정에서 벗어난 박막 기법을 이용, IC 기 능이 가능한 환원성

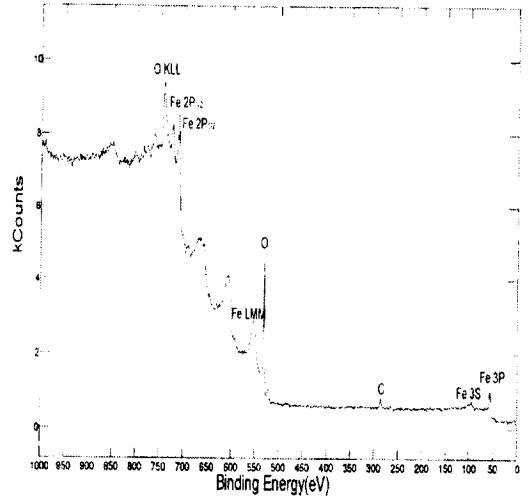


그림 8. 박막의 XPS 분석결과

Fig. 8. Analysis of X-ray photoemission spectra

가스센서용 $\alpha-Fe_2O_3$ 재질을 제조하고자 하였다. 특히 저온, 저압 증착이 가능한 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)법을 이용, 미세한 입자크기와 다공성을 지닌 센서 재질의 최적 제조조건을 공정변수와 연계하여 체계적으로 연구하고자 하였다. 주된 연구 결과는 다음과 같다.

1. $\alpha-Fe_2O_3$ 상은 증착온도가 $80\sim 120^\circ C$ 에서 가장 안정하였으며, 온도가 증가하면서 Fe_3O_4 상으로 상전이 하였다.

2. 플라즈마 RF 출력에 따라 다공성조직 및 치밀한 조직을 얻을 수 있었으며, RF 출력이 100W일 때 가스센서로 적합한 최적의 다공성조직을 보였다.

3. 증착온도 $120^\circ C$, RF 출력 100W, 산소 유량 10sccm, 아르곤 유량 10sccm, 증착두께가 160Å/min 었을 경우, 입자크기가 $0.5\mu m$ 보다 작은 다공성 조직을 얻을 수 있었다.

4. 증착온도 $120^\circ C$, RF 출력 100W, 산소 유량 10sccm, 아르곤 유량 10sccm, 기판의 조도에 따라 증착한 결과, 거친기판 위에 증착한 박막의 비표면적은 $0.7284 m^2/g$ 였으며, 연마된 기판의 박막 비표면적은 $0.5411 m^2/g$ 이었다.

5. 성분분석결과 박막은 주로 Fe와 O 로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단에서 시행한 특
정기초연구과제(과제번호 : 96-0300-07-01-3)의 일
환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. G. Sbervegli, S. Groppelli and P. Nelli, "Highly Sensitive and Selcective NO_x and NO₂ Sensor based on Cd-doped SnO₂ Thin Films", Sensors and Actuators B, Vol. 4, pp. 457-459 1991.
2. G. Behr and W. Fliegel, "Electrical Properties and Improvement of the Gas Sensitivity in Multiple-doped SnO₂", Sensors and Actuators B, Vol. 26-27, pp. 33-37, 1995.
3. Y. Nakamura et. al., "Selective Co Gas Sensing Mechanism with CuO/ZnO Heterocontact", J. Electrochem., Soc, Vol. 137, No. 3, pp. 190-196, 1990.
4. Y. Nakatani and M. Marsuoka, "Some Electrical Properties of γ -Fe₂O₃ Ceramics", Jpn. J. Apply. Phys, Vol. 22, pp. 233-239, 1983.
5. Y. Nakatani and M. Marsuoka, "Effect of Sulfate Ion On Gas Sensitive Properties of α -Fe₂O₃ Ceramics", Jpn. J. Apply. Phys, Vol. 21 pp. L 758-760, 1982.
6. J. Peng and C. C. Chai, "A study of The Sensing Characteristics of Fe₂O₃ Gas-Sensing Film", Sensors and Actuators B, Vol. 13-14, pp. 591-593, 1993.
7. Kazshiro. Hara and Noriyuki. Nishida, "H₂ Sensor Using Fe₂O₃ Based Thin Film", Sensors and Actuators B, Vol. 201, pp. 181-186, 1994.
8. Beiping. Yan, Jun. Peng and Changchun. Chai, "Gas Sensing Properties of α -Fe₂O₃ Thin film Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", Thin Solid Films, Vol. 245, pp. 225-227, 1994.
9. W. Y. Chung and D. D. Lee, "Charac-teristics of α -Fe₂O₃ Thick Film Gas Sensor", Thin Solid Films, Vol. 200, pp. 329-339, 1991.
10. Yoshicka Bando, Shigeo Horii and Toshio Takata, "Reactive Condensation and Magnetic Properties of Iron Oxide films", Jpn. J. Apply. Phys, Vol. 17, No. 6, pp. 1037-1042, 1978.