

RF-magnetron sputtering 법을 이용한 가스 센서용 α -Fe₂O₃ 박막의 제조 및 특성

Fabrication and Properties of α -Fe₂O₃ Thin Films Prepared by RF-magnetron sputtering method.

최진영, 장건익*
(Jin-Young CHOI, Gun-Eik JANG)

Abstract

In this study, α -Fe₂O₃ thin films were deposited on Al₂O₃ substrate by RF magnetron sputtering method from a α -Fe₂O₃ target(99.9%). The sputtering atmosphere was Ar and 80%Ar:20%O₂ mixture in a total gas pressure of 1~3mTorr. As-deposited α -Fe₂O₃ thin films were heated to 300, 400, 500, 600°C for 5hr in oxygen atmosphere. The structure and the morphology of α -Fe₂O₃ thin films were examined by scanning Electron microscopy(SEM) and the crystal structure was analyzed by X-Ray Diffractometer(XRD). The microstructure of the annealed α -Fe₂O₃ films exhibits rather gross particle and the grain size was less than 100nm. Since the grain size was very small, the gas sensitivity was expected to be improved.

Key Words(중요용어) : α -Fe₂O₃, hematite, thin film, RF sputtering,

1. 서론

최근 LNG, LPG의 급격한 소비증가와 이에 따른 대형 폭발사고 등 재해예방을 위하여, 산업체와 자동차에서 배출되는 유해가스의 monitoring을 위하여, 각종 냄새의 감지 및 쾌적 환경 제어, home automation화 등을 위하여 고감도의 신뢰성 있는 가스센서의 개발에 대한 필요성이 크게 요구되어지고 있는 실정이다.¹⁾

가스센서의 제조방법은 크게, 소결하여 제조하는 벌크형(Bulk), Silk screen printing법을 이용하여 제조하는 후막형, PVD 또는 CVD 법을 이용하여 제조하는 박막형으로 구별되는데, 현재 시판되고 있는

벌크 및 후막형에 비하여 반도체 공정을 응용하여 소형화, 집적회로화 및 대량생산이 가능하며 센서의 소모전력 및 가격을 낮출수 있는 박막형에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

가스감지소자로서 현재 광범위하게 연구되고 있는 반도체식 금속 산화물 계는 ZnO, SnO₂^{2~4)}로 감지특성면에서 우수하게 평가되고 있지만 비싼 귀금속 촉매를 필요로 하거나, 화학적 안정성면에서 문제가 있다. 반면에 최근에 주목받기 시작한 α -Fe₂O₃는 매우 안정한 산화물로서 코런덤(corundum) 구조를 가지고 있으며, 철산화물 중에서 화학양론조성에 벗어나는 정도가 극히 적으며, 정압하에서는 산소결핍형으로써 n형 전도성을 나타내는 물질로써 알려져 있다. 특히 화학적으로 안정하고 귀금속 촉매 없이도 우수한 감지특성을 나타내는 등 입자크기의 제어를 통하여 탁월한 가스감지특성의 향상을 갖는 것으로 보고되고 있다.^{5,6)}

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

따라서, 본 연구에서는 진공증착이 용이하고 대량생산에 적합한 RF-magnetron sputtering법을 이용하여 입자사이즈가 미세하면서 가스 감지도가 우수한 α -Fe₂O₃ 박막을 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

Sputtering 공정시 사용되는 target을 제조하기 위해 원료로써 입자 사이즈 1 μ m의 α -Fe₂O₃ (99.9%, 高純度化學研究所) 분말을 사용하였으며, Press와 CIP 성형 과정을 거쳐 Air 분위기의 전기로에서 1000 $^{\circ}$ C, 1200 $^{\circ}$ C에서 각각 소결하여 2 inch 직경에 1 inch 두께의 ceramic target을 제작하였다. Sputtering을 통해 제조된 박막과 결정구조를 상호 비교하기 위해 타겟의 일부는 6 mm \times 6 mm \times 1 mm 두께의 벌크 시편으로 절단 제작하여 XRD 피크 분석을 실시하였다.

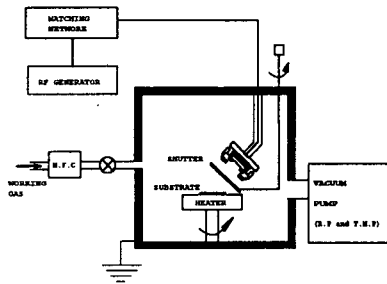


Fig. 1 RF magnetron sputtering system 모식도.

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 RF magnetron sputter 장치의 개략도이다. 박막의 제조시 nonpolished Al₂O₃ 기판을 사용하였다. 타겟과 기판 사이의 거리는 5 cm로 고정하였으며, Ar을 working gas로 사용하였다. Chamber의 진공은 rotary pump와 turbo pump를 사용하여 초기진공을 5.0×10^{-5} torr 이하로 유지한 후, MFC를 통해 Ar gas와 O₂ gas를 유입되도록 하여 working pressure를 1 mtorr ~ 3 mtorr로 조절해가며 실험을 실시하였다. 기판 온도는 실온을 유지하였으며 증착된 박막은 산소 분위기에서 온도를 변화시키며 5시간 동안 열처리하였다. 증착조건을 Table. 1에 나타내었다. 본 실험에서 박막의 특성에 미치는 공정 변수의 의존성을 파악하

기 위해 선택된 변수는 열처리 온도, 증착 압력, 산소첨가 유무였다.

Table.1 Summary of Deposition Condition

Parameter	Condition
Deposition source	99.9%, α -Fe ₂ O ₃ target
Base pressure	5×10^{-5} torr
Working pressure	$1 \sim 3 \times 10^{-2}$ torr
Deposition Environment	Ar, 80%Ar : 20%O ₂
Substrate temperature	Room temperature
Annealing temperature	300, 400, 500, 600 $^{\circ}$ C

박막 증착후 열처리 공정상의 상변화 관찰을 위해 XRD 분석을 실시하였으며, SEM을 통해 막의 미세 구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 target의 물성 측정

Fig. 1은 α -Fe₂O₃ 분말을 이용하여 제조한 target의 소결온도에 따른 X-ray diffraction pattern을 나타낸 그림이다.

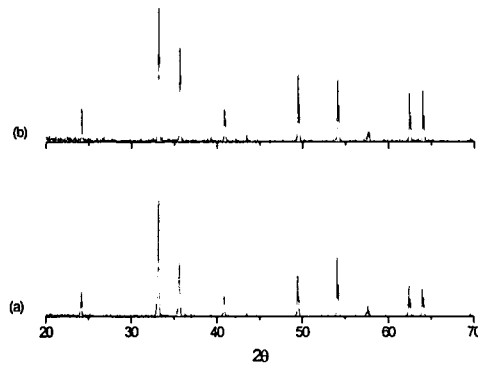
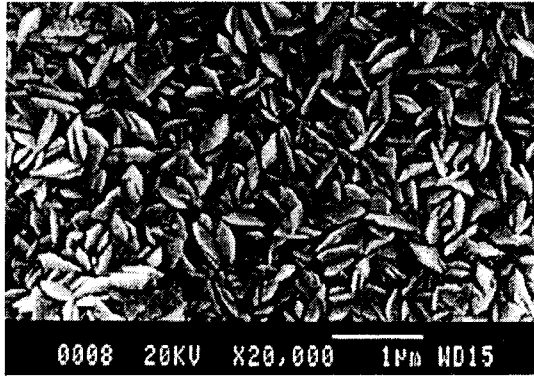


Fig.2 소결 온도에 따른 α -Fe₂O₃ target XRD pattern (a) 1000 $^{\circ}$ C (b) 1200 $^{\circ}$ C

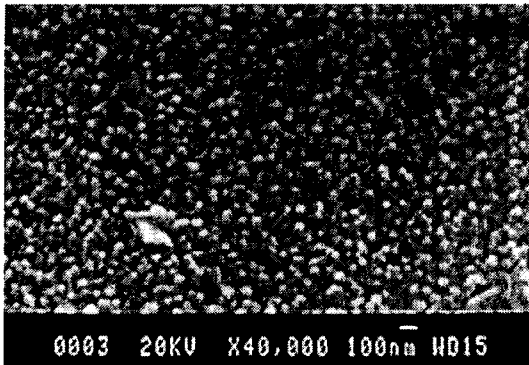
소결온도의 차에 의한 Peak의 위치에는 변화가 없었으며, 1000 $^{\circ}$ C 소결 시편의 경우보다 1200 $^{\circ}$ C 소결 시편의 경우 α -Fe₂O₃상 형성을 나타내는 α -Fe₂O₃ 주 피크인 33 $^{\circ}$ (104)와 35 $^{\circ}$ (110) 피크 외에 49 $^{\circ}$, 54 $^{\circ}$, 57 $^{\circ}$ 피크들의 강도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

3.2 박막의 물성 측정

Fig. 3(a)는 RF power 150W, 진공도 2×10^{-2} , Ar 분위기에서 증착 후 열처리한 시편의 표면 미세구조이며, Fig. 3(b)는 80%Ar : 20%O₂ 분위기에서 증착 후 산소분위기에서 열처리한 시편의 미세구조이다.



(a)



(b)

Fig.3 증착조건에 따른 α -Fe₂O₃ thin film의 SEM Image (150W, 2mtorr)
(a) 100%Ar (b) 80%Ar:20%O₂,

Ar 분위기에서 증착 후 열처리한 (a) 시편의 경우 불균일하고 많은 기공을 가지면서도 미세한 조직을 보여 비표면적이 넓게 나타남을 볼 수 있었으며, 산소 첨가 분위기에서 증착한 시편은 구상의 미세하고 치밀하며 균일한 막 형태를 보였다. 증착시 산소를 첨가하지 않은 시편의 경우는 산소첨가 시편에 비해 래디컬이나 이온 등의 평균운동에너지가 증가하여 높은 에너지를 가지고 기판에 충돌하게 됨에 따른 back sputtering 등의 영향으로 조직이 불균일하고

기공이 생기는 것으로 판단된다. 따라서 가스 흡착면이 넓어 가스 감지막 소자로서 우수한 특성을 나타낼 것으로 사려된다.

Fig. 4는 Ar 분위기에서 증착 후 산소분위기에서 온도별로 열처리 한 박막의 XRD pattern이다.

열처리 온도에 따른 상변화는 관찰할 수 없었으며 열처리 온도가 증가할수록 α -Fe₂O₃ 상의 결정이 뚜렷해지는 것을 볼 수 있었다. 또한 In-situ 박막에서 관찰할 수 없었던 49° (024), 54° (116) 이 나타났으며, α -Fe₂O₃ 의 주피크인 33° (104)와 35° (110)피크가 증가하는 것을 보여 열처리 온도가 증가할수록 α -Fe₂O₃ 상 형성이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

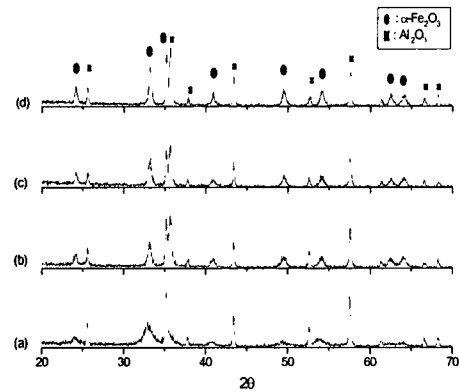


Fig.4 증착후 열처리 온도에 따른 XRD pattern.
(a) Insitu (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C

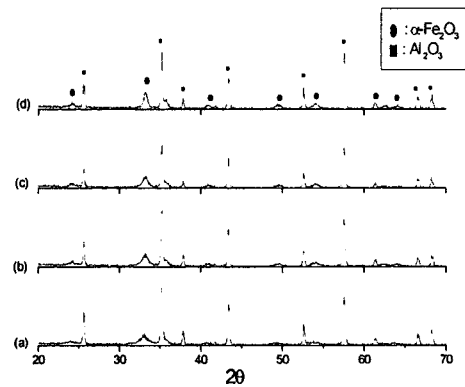


Fig. 5 증착(산소첨가) 후 열처리 온도에 따른 XRD pattern
(a) Insitu (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C

산소 첨가 분위기에서 증착후 열처리한 시편의 경우(Fig.5)도 열처리 온도가 증가할수록 peak의 Intensity가 증가하는 것으로 보아 더욱 결정화가 진행된 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

RF magnetron sputtering 법을 이용 산소첨가 유무에 따라 박막 증착 후 열처리 온도에 따른 α -Fe₂O₃ 박막의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

증착시 산소를 첨가한 시편의 경우는 조직이 구상의 미세하고 균일한 막 형태를 보였으나, Ar 분위기에서 증착한 시편의 경우 불균일하고 기공을 가지는 형태를 나타내 넓은 비표면적을 보이므로 가스센서의 감지막으로 우수한 특성을 나타낼 것으로 판단된다.

상은 증착후 열처리한 시편의 경우 열처리 온도가 올라갈수록 α -Fe₂O₃ 상의 결정이 뚜렷해지는 것을 보여 열처리 온도가 증가할수록 α -Fe₂O₃ 상 형성이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1]. G. Sberbveglieri, Sensors and Actuators B, 13-14, 117-120, (1993)
- [2]. G. Sberveglieri, S. Gropelli and P. Nelli, "Highly sensitive and selcective NO_x and NO₂ sensor based on Cd-doped SnO₂ thin films", Sensors and Actuators B, 4 (1991) 457.
- [3]. G. Behr and W. Fliegel, "Electrical properties and improvement of the gas sensitivity in multiple-doped SnO₂", Sensors and Actuators B, 26-27 (1995) 33.
- [4]. Y. Nakamura et. al., "Selective Co Gas Sensing Mechanism with CuO/ZnO heterocontact", J. Electrochem., Soc, Vol. 137, No. 3, P.190, 1990.
- [5]. J. Peng and C. C. Chai, "A study of The Sensing Characteristics of Fe₂O₃ Gas-Sensing Film", Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 591-593.
- [6]. Kazshiro. Hara and Noriyuki. Nishida, "H₂ Sensor Using Fe₂O₃ Based Thin Film", Sensors and Actuators B, 201 (1994) 181-186.