

CH계에 대한 Fe-O계 박막형 가스센서



장건익

충북대학교 재료공학과
당 학회 편집부위원장
주전공분야: 센서, 강유전체,
초전도체

1. 서론

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, O₂, CO, CO₂, NO_x, NH₄등 다양하다. 가스센서의 제조방법은 크게, 소결하여 제조하는 벌크형(Bulk), Silk screen printing법을 이용하여 제조하는 후막형, PVD 또는 CVD법을 이용하여 제조하는 박막형으로 구별된다. 최근 선진국에서는 센서의 경박단소화 추세에 부응하여

종래의 bulk 형에 비해 다기능적이고 복합적인 박막형 micro-sensor 분야를 미래의 가장 유망스러운 중의 하나로 집중투자하고 있다.

가스감지소자로서 현재 광범위하게 연구되고 있는 반도체식 금속 산화물계는 ZnO, SnO₂^[1,2,3]로 감지특성면에서 우수하게 평가되고 있으나 비싼 귀금속 촉매를 필요로 하거나, 화학적 안정성면에서 문제점이 제기되고 있다. 이에 반해 Fe-O계 (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃)는 안정적이고 귀금속 촉매 없이도 우수한 감지특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.

본 논고에서는 본 실험실에서 in-situ 공정으로 Fe-O계 박막감지막을 제조한 후 도출된 가스센서특성 결과를 개괄적으로 정리하고자 하였다.

2. Fe-O계 가스센서

가스센서용 Fe-O계의 대표적 재료로는 α -Fe₂O₃와 γ -Fe₂O₃를 들 수 있다. α -Fe₂O₃는 1970년 일본에서 bulk 형태의 소결된 Fe₂O₃가 상업화되었다.^[4,5]

α -Fe₂O₃는 매우 안정한 산화물로서 코런덤(corundum)구조를 가지고 있으며, 철산화물 중에서 화학양론조성에 벗어나는 정도가 극히 적으며, 정압하에서는 산소 결핍형으로써 n형 전도성을 나타

내는 물질로써 알려져 있다. 특히 화학적으로 안정하고 귀금속 촉매 없이도 우수한 감지특성과 소량의 SO₄²⁻ 이나 4가 이온의 금속을 첨가함으로써 입자크기를 제어, 가스감지특성이 향상되는 것으로 보고되고 있다.^[6,7,8,9]

γ -Fe₂O₃ 산화물은 spinel 결정구조를 가지며 매우 반응성이 좋은 재료로 현재까지도 자기 기록 매체로 활용되고 있다. 또한 α -Fe₂O₃와 마찬가지로 귀금속 촉매 없이도 환원성 가스에 대해 우수한 감지 특성을 가지고 있는 것으로 보고 되어 가스 센서로써 관심이 고조되고 있는 물질이다.^[10-19] 특히, 환원성 가스 중 C₄H₁₀에 대해 우수한 감지특성을 가지고 있는 것으로 알려져있다.^[12-19] 직접 박막형태로 γ -Fe₂O₃상의 in-situ 제작에 관하여는 거의 보고된 바가 없으며 본 연구기관에서는 in-situ 공정에 의해 1차적으로 Fe₃O₄상을 증착 제조하고 증착된 Fe₃O₄상의 산화를 통해 γ -Fe₂O₃상으로 상변화를 유도하였다.

Fe-O계에서 상전이를 나타내는 도표 및 물질 특성을 그림 1과 표 1에 나타내었다. 그림 1을 통하여 corundum구조를 가지고 있는 α -Fe₂O₃상은 환원에 의해 Fe₃O₄상으로 상전이를 유도하고 Fe₃O₄상은 가역적인 산화-환원 과정에 의해 γ -Fe₂O₃상으로 상전이 된다.

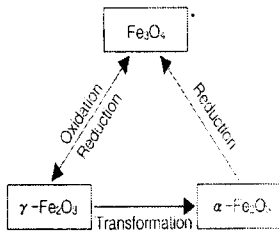


그림 1. Fe-O계 물질의 상변화 모식도

표 1. Fe-O계 물질의 특성

산화물	Fe ₃ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃
구조	spinel (cubic)	spinel (cubic)	corundum (hexagonal)
색	흑색	갈색	적갈색
비저항	≤10 ⁻²	≥10 ⁶	≥10 ⁸
자성	페리자성	페리자성	반강자성

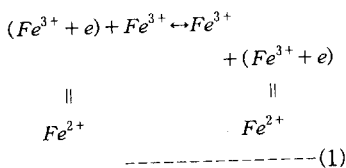
3. 센서 메카니즘

α와 γ-Fe₂O₃ 센서의 메카니즘은 크게 아래 두 가지 측면으로 설명할 수 있다.

1) 결정 구조 및 전자 수수에 의한 메카니즘

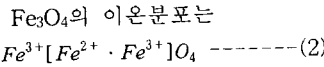
Fe₃O₄상과 γ-Fe₂O₃상은 같은 spinel 결정구조를 가지고 있다.

Fe₃O₄상은 상온에서 큰 전기전도도를 갖는데 그 이유는 8면체자리의 Fe²⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온 사이의 전자교환으로 설명할 수 있다. 즉,



이다. 여기서 Fe²⁺ 이온은 Fe³⁺

이온에 전자가 가해진 것이라고 생각할 수 있으므로 이 치환은 원자핵의 이동없이 행해진다.

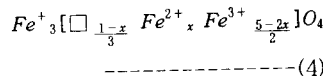


4면체자리 8면체자리로 나타낼 수 있다. Fe₃O₄의 전기전도도는 8면체자리의 Fe³⁺ 이온과 Fe²⁺ 이온의 농도의 곱에 비례한다. 즉,

$$\sigma = K(T) \frac{Fe^{2+}_{oct} \cdot Fe^{3+}_{oct}}{O^{2-}} \quad \text{---(3)}$$

이다. 여기서 Fe²⁺_{oct} 와 Fe³⁺_{oct}은 각각 8면체자리의 Fe²⁺와 Fe³⁺ 이온의 농도이고 O²⁻는 산소이온의 농도를 나타낸다. K(T)는 상수로 온도의 함수이다.

γ-Fe₂O₃에 환원성가스가 접촉하게 되면 일부가 환원되어 Fe₃O₄로 변하게 된다. γ-Fe₂O₃와 Fe₃O₄는 식(4)와 같은 형태의 고용체를 형성한다.

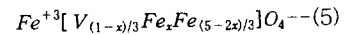


여기서 □는 8면체자리를, x는 0과 1사이의 값을 갖는 환원도를 각각 나타낸다. 식(4)에서 알 수 있는 바와 같이 γ-Fe₂O₃의 일부가 환원성 가스 분위기하에서 Fe₃O₄로 환원됨에 따라 Fe²⁺ 이온이 생성되고 고용체의 전기전도도는 Fe²⁺ 이온의 양에 의해 정해지고 이로써 가스감지효과를 알 수 있다. 환원성 가스가 배기되고 대기 중에 노출되면 공기 중의 산소와 반응하여 Fe³⁺로 산화되고 전기전도도는 환원성 가스에 노출되기 전의 값으로 되돌아 간다. 이와같이 γ-Fe₂O₃ 가스센서는 가스의 흡착에 의한 전자수수과정에서 일어나는 산화·환원 그리고 상전이 과정에

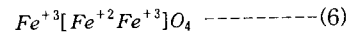
의해 환원성 가스를 감지 한다.

2) 일함수 및 전기전도도의 변화에 의한 메카니즘

γ-Fe₂O₃는 결합이 있는 spinel형의 결정구조를 지닌 산화물 반도체로서 환원성 분위기에서 비교적 쉽게 저항이 감소하며, 결정구조를 유지한 상태로 spinel구조의 Fe₃O₄로 환원된다. 이것은 양자간에 다음 식(5)으로 표시되는 연속 완전고용체가 형성된다.



여기서, V는 양이온 vacancy이며, x는 환원도이다. 이 식에서 x값이 크다면, 즉 Fe²⁺가 많다면 이 고용체의 전기전도도는 크게 된다. 전기전도도는 γ-Fe₂O₃에서 작고, Fe₃O₄에서는 크다. 식(5)에서 x=1인 경우



가 되어 Fe₃O₄를 나타내며, x=0인 경우에는 γ-Fe₂O₃를 의미한다. 그리하여, γ-Fe₂O₃의 가스감지 mechanism은 γ-Fe₂O₃와 Fe₃O₄사이의 가역적인 산화-환원반응으로 설명할 수 있다. 즉, γ-Fe₂O₃가 환원성가스에 노출되면 부분적으로 환원되어 기존의 일함수 값이 감소하고 식(5)과 같은 γ-Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 중간조성이 되므로 소자의 저항은 감소하고 전기전도도는 증가하게 된다. 이와 같은 가스감지기구를 그림 2에 나타내었다.

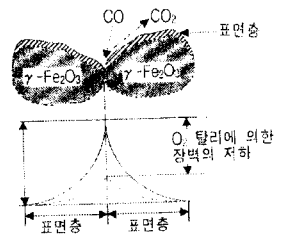


그림 2. γ-Fe₂O₃ 센서의 가스감지 메카니즘

4. 실험내용 및 결과

본 연구에서는 가스감지특성을 향상시키기 위한 방안으로 저온 저압에서 증착이 용이한 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)로 입자사이즈가 미세한 다공성 구조를 갖는 in-situ Fe-O계 박막을 Al₂O₃ 기판 위에 제조한 후, 기본 물성 및 CO, CH₄ 와 C₄H₁₀에 대한 감도 특성을 조사하고자 하였다. 전구체로서 Fe(CO)₅를 사용하였다. carrier gas로는 Ar 가스를 사용하여 전구체를 bubbling하여 O₂와 mixing tank에서 반응을 일으킨 후 chamber 내로 유입시켰다. 각각의 가스 유량은 MFC(mass flow controller)로 조절하였다. 표 2는 in-situ 박막 증착조건 및 γ -Fe₂O₃의 산화 공정 도표이다. 센서감지도는 센서 감지물질의 가스농도에 따른 저항의 변화량으로 나타내었다. 센서저항은 가스 유무에 따라 R_{air}와 R_{gas}로 표현되고, 감도(Sensitivity)는 $S(\%) = \frac{(R_{air} - R_{gas})}{R_{air}} \times 100$ 로 계산하였다.

표 2. in-situ Fe₃O₄ 박막의 증착 및 산화 조건

fabricated thin film	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃
deposition and oxidation condition	deposition temp.(°C) : 200, 250, 300	oxidation temp.(°C) : 300
	RF power(W) : 100, 150, 200	O ₂ flow(sccm) : 200
	Ar carrier gas(sccm) : 10	oxidation time(hour) : 5~20

4.1 α -Fe₂O₃의 가스감지 특성

그림 3은 박막의 열처리 과정 없이, In-situ로 증착한 박막의 부탄가스(C₄H₁₀)에 대한 감지특성을 나타내었다. 100°C에서 증착한 박막의 부탄에 대한 감지도는 3000ppm에서 71.86을 나타냈으며, 증착온도가 증가함에 따른 부탄에 대한 감지특성은 감소함을 보였다.

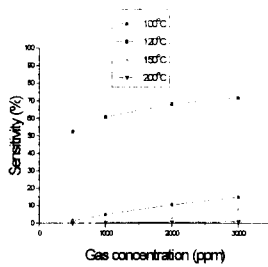


그림 3. 증착온도에 따른 α -Fe₂O₃ 박막의 C₄H₁₀ 가스감지 특성

그림 4는 박막센서의 작동온도에 따른 C₄H₁₀에 대한 가스감도 특성 그래프이다. 작동온도가 증가함에 따라 가스감도는 증가하였고, 작동온도 350°C에서는 C₄H₁₀ 3000ppm에 대해 73%의 가스감도를 보였으나, 작동 온도 400°C에서는 68%의 가스감도를 보였다.

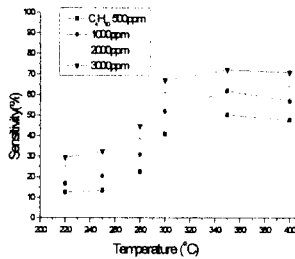
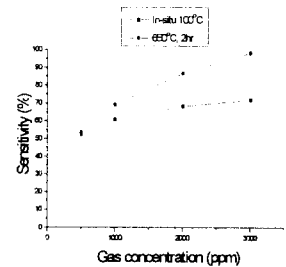
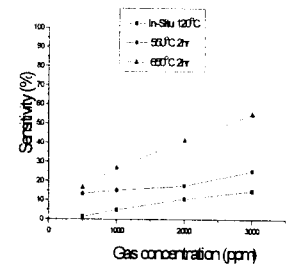


그림 4. 작동온도에 따른 α -Fe₂O₃ 박막의 C₄H₁₀ 가스감지 특성

그림 5는 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 3000 ppm에 대한 가스감지도는(%) 71.86에서 98.24로 증가하였다. 또한 120°C에서 증착한 박막을 550, 650°C에서 열처리 한 결과 부탄가스 3000ppm에 대한 가스감지도(%)는 14.9에서 각각 25.37, 54.8로 증가하였다.



(a)



(b)

그림 5. 열처리온도에 따른 α -Fe₂O₃ 박막의 C₄H₁₀ 가스감지 특성 (a) 100°C (b) 120°C

그림 6에서는 120°C에서 증착한 박막과 열처리 과정을 통한 박막의 CO 가스에 대한 가스감지특성을 나타내었다. CO가스 3000ppm에서 가스감지도(%)는

52.7이었으며, 550°C 2시간 열처리 후 CO에는 58.2로 증가하였다.

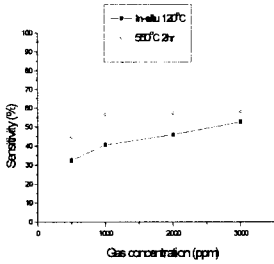


그림 6. 열처리온도에 따른 α - Fe_2O_3 박막의 CO 가스감지 특성

그림 7에는 박막센서의 CH_4 에 대한 감도특성 그래프이다.

In-situ로 증착한 박막의 CH_4 에 대한 가스감도는 거의 없었으며, 열처리 후에도 CH_4 에 대한 가스감도는 변하지 않았다.

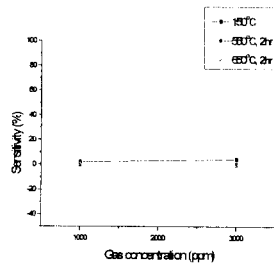


그림 7. 열처리온도에 따른 α - Fe_2O_3 박막의 CH_4 가스감지 특성

4.2 γ - Fe_2O_3 의 가스감지 특성

그림 8, 9, 10은 γ - Fe_2O_3 박막의 다양한 CH계 가스감지 측정 결과이다. CH_4 , C_4H_{10} 과 CO 가스에 대하여 3000ppm의 농도에서 각각 18%, 84%, 76%를 나타내었다. 특히 환원성 가스중 C_4H_{10} 에 대하여 약 80% 이상의 높은 응답특성을 나타내었으나

반면 CH_4 가스에 대해서는 20% 이하의 매우 낮은 감도를 나타내었다.

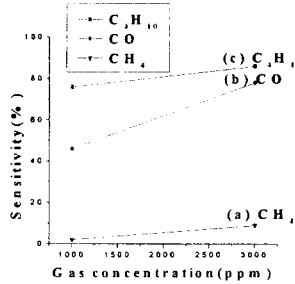
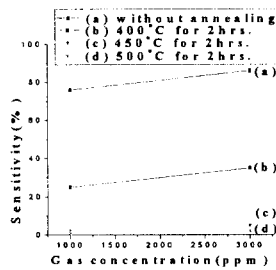
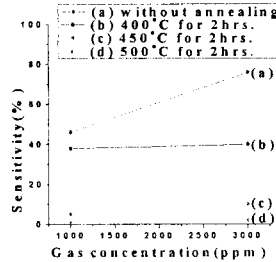


그림 8. CH_4 , CO와 C_4H_{10} 가스에 대한 γ - Fe_2O_3 상의 가스 응답특성 : (a) CH_4 (b) CO (c) C_4H_{10}



(a)



(b)

그림 9. 열처리 온도의 변화에 따른 γ - Fe_2O_3 상의 가스 응답특성 : (a) C_4H_{10} 가스에 대한 응답특성 (b) CO 가스에 대한 응답특성

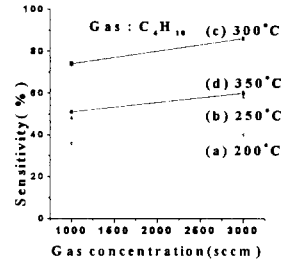


그림 10. 작동온도에 따른 부탄 가스 감지도 곡선 : (a) 200°C (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C

5. 맺은말

현재 국내의 센서시장은 대략 전 세계시장 규모의 1.5%로 추산하고 있으나 매년 급신장하는 추세에 있다. 센서기술은 응용범위의 확산과 신기능 및 복합기술의 발전과 더불어 발전속도가 무한히 빨라지고 있다. 향후 센서기술의 미래는 multi-function한 microsensor의 실용화가 확대될 것으로 판단되며 자동차 및 환경산업이 주요기술로 등장하리라 예측된다.

참고문헌

[1] G. Sbervegli, S. Gropelli and P. Nelli, "Highly Sensitive and Selective NO_x and NO_2 Sensor based on Cd-doped SnO_2 Thin Films", Sensors and Actuators B. 4, 457, 1991
 [2] G. Behr and W. Fliegel, "Electrical Properties and Improvement of the Gas Sensitivity in Multiple-doped SnO_2 ", Sensors and Actuators B, 26-27, 33, 1995

- [3] Y. Nakamura et. al., "Selective Co Gas Sensing Mechanism with CuO/ZnO Heterocontact", J. Electrochem., Soc., Vol. 137, No. 3, P.190, 1990
- [4] Y. Nakatani and M. Marsuoka, "Some Electrical Properties of γ -Fe₂O₃ Ceramics", Jpn. J. Apply. Phys., 22, pp233-239, 1983
- [5] Y. Nakatani and M. Marsuoka, "Effect of Sulfate Ion On Gas Sensitive Properties of α -Fe₂O₃ Ceramics", Jpn. J. Apply. Phys., 21, 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, 13-14, pp591-593, 1993
- [7] Kazshiro. Hara and Noriyuki. Nishida, "H₂ Sensor Using Fe₂O₃ Based Thin Film", Sensors and Actuators B, 201 p pp181-186, 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, 245 pp225-227, 1994
- [9] W. Y. Chung and D. D. Lee, "Characteristics of α -Fe₂O₃ Thick Film Gas Sensor", Thin Solid Films, 200, pp329-339, 1991
- [10] M. Natsuoka, Y. Nakatani and H. Ohido, " γ -Fe₂O₃ Ceramic Gas Sensor", Matsushita National Tech. Report No. 24, pp. 461-473, 1978.
- [11] S. Shin and S. Park, "Some Characteristics of γ -Fe₂O₃ Ceramic Gas Sensor", Proc. 2nd Int. Meer. Chemical sensors, Bordeaux, France, pp. 123-126, 1986
- [12] D. D. Lee and D. H. Choi, "Thick Film Hydrocarbon Gas Sensors", Sensors and Actuators, B1, pp. 231-234, 1990
- [13] A. A. Vasiliev and M. A. Polykarpov, "Change of Ferric Oxide (Fe₂O₃) Semiconductor Conductivity Type in The Interaction with Reducing Gases", Sensors and Actuators B, Vol. 7, pp. 626-629, 1992
- [14] J. Peng and C. C. Chai, "A Study of The Sensing Characteristics of Fe₂O₃ Gas-sensing Thin Film", Sensors and Actuators B, Vol. 13-14, pp. 1591, 1993
- [15] P. Althainz, L. Schuy, J. Goschnick and H. J. Ache, "Granular Films of Iron Oxide Prepared by Aerosol Deposition for The Detection of Organic Vapours", Thin Solid Films, Vol. 241, pp. 366-369, 1994
- [16] K. Hara and N. Nishida, "H₂ Sensors Using Fe₂O₃-based Thin Film", Sensors and Actuators B, Vol. 20, pp. 181-186, 1994
- [17] A. S. Poghossian, H. V. Abovian and V. M. Aroutiounian, "Selective Petrol Vapour Sensor based on an Fe₂O₃ Thin Film", Sensors and Actuators B, Vol. 18-19, pp. 155-157, 1994
- [18] P. Althainz, L. Schuy, J. Goschnick*, H. J. Ache, "The Influence of Morphology on The Reponse of Iron-Oxide Gas Sensors", Sensors and Actuators B, Vol. 24-25, pp. 448-450, 1995
- [19] Z. Tianshu, L. Hongmei, Z. Huanxing, Z. Ruifang and S. Yusheng, "Synthesis and Gas-sensing Characteristics of High Thermostability γ -Fe₂O₃ Powder", Sensors and Actuators B, Vol. 32, pp. 181-184, 1996

< 장 권익 이사 >