

논문 99-8-2-11

화학센서용 다공성  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 제조

김범진, 임일성, 장건익

Fabrication of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film for Chemical Sensor Application

Bum-Jin Kim, Il-Sung Lim and Gun-Eik Jang

## 요 약

PECVD법을 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판위에 증착된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 박막의 상전이를 통하여  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 제조하였다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 상전이는 주로 증착온도와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 산화과정에 의해 유도되었다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상은 200~300°C의 증착온도에서 in-situ로 얻을 수 있었다. 증착온도에 따른 상변화는 없었으며 250°C에서 증착된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상이 가장 안정된 상을 나타내었다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상은 280~300°C의 온도범위에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상을 산화시켜 유도하였다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상과  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상은 같은 spinel구조를 가지고 있으며 공존상으로서 존재함을 알 수 있었다. 또한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>위에 산화된  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 다공성의 미세구조를 나타내었다.

## Abstract

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate were prepared by the oxidation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films processed by PECVD(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) technique. The phase transformation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films was mainly controlled by the substrate temperature and oxidation process of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase was obtained at the deposition temperature of 200~300°C. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase could be transformed into  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase under controlled oxidation at 280~300°C. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by oxidation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase had the same spinel structure and were coexisted. The oxidized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate showed a porous island structure.

## 1. 서 론

최근 고도의 산업화와 더불어 열효율이 좋고 깨끗한 가스연료의 사용이 급증하고 있는 추세이다. 그러나 환원성 가스연료는 노출시 인체에 해롭거나 폭발의 위험성을 가지고 있어 이들 가스를 검출할 수 있는 고감도 가스센서가 절실히 요구되고 있다. 가스센서로서 응용되는 물질 중 산화물은 고온에서도 안정하고 감도가 우수하여 많은 연구가 진행중에 있다<sup>[1,2]</sup>. 이중  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>재료는 귀금속 촉매없이도 환원성 가스에 대한

우수한 응답특성을 가지고 있는 것으로 보고되어 가스센서로서의 응용 가능성을 상당히 높여주고 있다<sup>[1]</sup>. 그러나 이와 같은 우수한 성질에도 불구하고  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 제조 및 특성에 관한 연구가 활발히 진행되지 못하고 있는 실정이다.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 in-situ 제조가 거의 불가능하여 산화-환원과정을 통한 상전이로서 제조할 수 있다고 알려져 있다<sup>[3]</sup>. Fe-O계 물질의 상전이를 구체적으로 요약하면, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상은 수소 분위기에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 환원하여 얻을 수 있으며,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 280 ~ 300°C의 온도범위에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상을 산화하여 상변화를 유도할 수 있다<sup>[4,9]</sup>.

충북대학교 재료공학과(Dept. of Materials Engineering  
Chungbuk National University)

<접수일자 : 1998년 11월 10일>

본 연구에서는 저온·저압에서 증착이 용이한 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 법을 이용하여 세라믹 박막센서 재료인  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 제조하고 공정변수에 따라 그 특성을 체계적으로 연구 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

PECVD법을 위해 본 연구에서 사용된 원료물질은 Fe(CO)<sub>5</sub>로서 용융점이 -20℃, 비등점이 102℃, 증기압이 40mmHg(30℃에서)였다. 플라즈마가스로는 알곤과 산소 혼합가스를 사용하였다.

그림 1은 대략적인 PECVD장비 개략도이다.

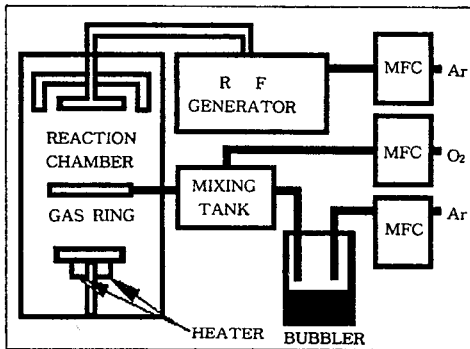


그림 1. PECVD장비 개략도  
Fig. 1. Schematic diagram of PECVD apparatus

먼저 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판을 초음파 세척기로 10~20분 동안 세척한 후 진공 챔버에 장입하였다. 이후 기판의 불순물 제거와 증착물과 기판사이의 부착력 증진을 위하여 Ar 플라즈마를 이용 15~20분간 에칭하였다. 진공펌프는 오일 확산 펌프와 로터리 펌프를 사용하였으며 최대 진공도는 5×10<sup>-3</sup>torr였다. 준비된 기판위에 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 8.3A/min.의 증착속도로 60분간 증착하였다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상은 이때 200~300℃의 온도에서 증착하였으며 증착된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상은 300℃의 온도에서 5~20시간동안 산화,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 상전이를 유도하였다. 표 1은 in-situ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 박막 제조 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 산화 조건이다.

증착된 박막의 상 및 결정구조 분석을 위하여 XRD가 이용되었으며, 미세구조 분석을 위하여 SEM을 사용하였다. 또한, 제작된 박막의 표면 조도를 관찰하기 위해 AFM를 사용하였고 막의 표면 조성을 알아보기 위해 AES가 이용되었다.

표 1. in-situ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 박막의 증착 및 산화 조건.  
Table. 1. Deposition and oxidation condition of in-situ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin film.

fabricated thin film	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
deposition and oxidation condition	deposition temperature(°C) :	oxidation temperature(°C) :
	200, 250, 300	300
	RF power(W) :	O <sub>2</sub> flow(sccm) :
	100, 150, 200	200
Ar carrier gas(sccm) :	oxidation time(hour) :	
10	5~20	

## 3. 결과

### 3.1. in-situ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 박막제조

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 PECVD의 공정에 의해 in-situ 제작이 불가능하여 1차적으로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상을 제조하고 2차적으로 제조된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상의 산화를 통해  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 제조하고자 하였다. 그림 4는 Fe-O계 물질들의 상변화를 나타낸 모식도이다.

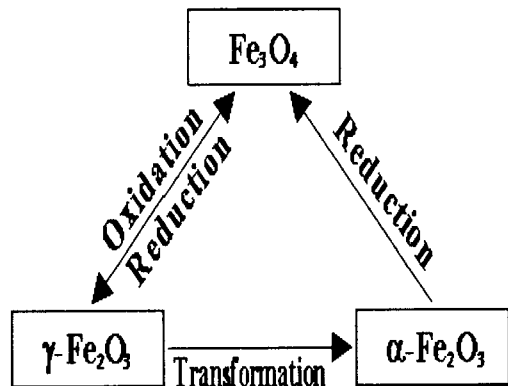


그림 2. Fe-O계 물질의 상변화 모식도.  
Fig. 2. Phase transformation behavior in Fe-O system.

박막 제조를 위한 공정변수로는 증착온도, RF power와 캐리어 가스량 등이 있다. 이들 중 상변화를 유도하는 주된 공정변수는 증착온도이다.

그림 3은 200~300°C의 온도범위에서 증착시킨 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상의 XRD결과이다. 증착온도에 따른 괄목할만한 상변화는 없었으나, 증착온도 250°C에서 43° (400) 피크가 가장 크게 성장하였으며, 300°C에서는 43° (400)과 56.9° (511) 피크가 점차 감소되었다.

따라서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상은 250°C부근에서 가장 안정된 상이 형성된다고 판단되었다.

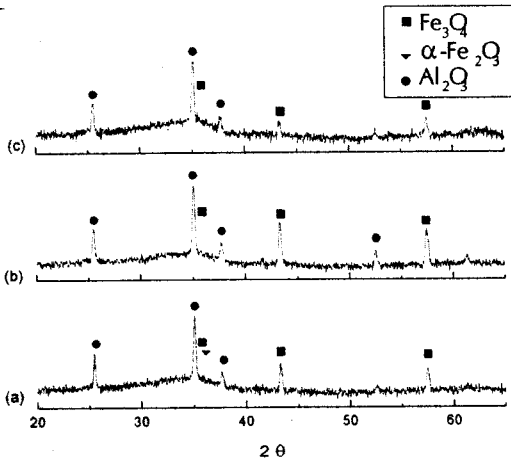


그림 3. 증착온도 변화에 따른 XRD 결과: (a) 200°C (b) 250°C (c) 300°C.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of in-situ deposited Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> film at various deposition temperature: (a) 200°C (b) 250°C (c) 300°C.

### 3.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상의 산화에 의한 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막제조

제조된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상은 다양한 산화과정에 의해서  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 상변화를 유도시켰다.

그림 4는 산화시간에 따른 XRD결과이다. 그림 4 (b)에서 (e)는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상의 산화에 의해 얻어진  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 XRD결과이다. 산화과정 중 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상을 나타내는 35° (311), 43° (400)과 56.9° (511)면의 피크가 점차 감소하는 반면  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 나타내는 35.7° (119), 43° (0012)과 57° (1115) 피크로 상변화가 일어났으며 새로운 63° (4012) 피크가 점차 성장되어 가는 것을 보여주고 있다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상으로부터  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로의 상변화현상은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상에서 Fe<sup>2+</sup>이온이 Fe<sup>3+</sup>이온으로 산화되면서 유도되었다고 유추할 수 있다. 또한, 10~15시간의 산화 시간동안 35.7° (119), 43° (0012), 57° (1115)와 63° (4012)의 피크 강도가 가장 크게 관찰되었다. 그러므로,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 상변화를 유도하기 위한 산화시간

은 10~15시간이 가장 적절하다고 판단되었다.

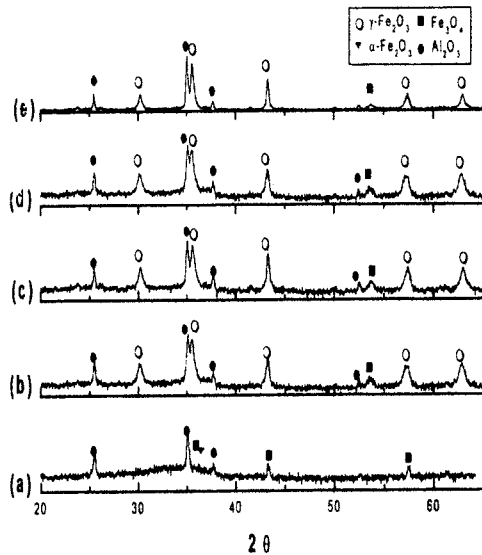


그림 4. 다양한 산화시간에 따른 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상에서  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상으로의 상전이 XRD 결과 : (a) in-situ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상 (b) 5시간 산화 (c) 10시간 산화 (d) 15시간 산화 (e) 20시간 산화.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns showing the phase transition from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> through various oxidation times : (a) in-situ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase (b) oxidation for 5h. (c) for 10h. (d) for 15h. and (e) for 20h.

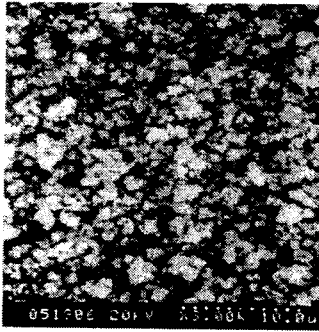
### 3.3. 미세구조와 성분분석

그림 5은 플라즈마 power에 따라 증착된 박막의 미세구조 사진이다.

RF power가 100Watt일 때 박막은 다공성의 island 구조를 보이고 있었으며 이때 평균 입자 크기는 0.16  $\mu$ m였다. 하지만 RF power가 150Watt 이상으로 증가할수록 박막의 미세구조는 점차 치밀한 구조로 변화되어 감을 알 수 있었다.

가스센서로 응용하기 위해서 박막은 가스와의 접촉면적이 넓은 다공성의 island구조가 적합하다고 알려져 있다<sup>10)</sup>.

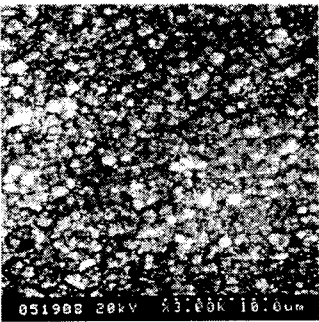
따라서 RF power가 150Watt 이상보다 100Watt시 제작된 박막이 가스센서용 재질로는 더욱 적합하다는 판단하였다.



(a)



(b)

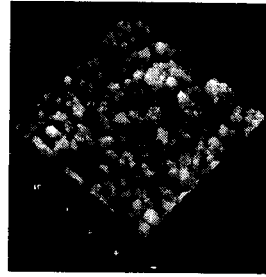


(c)

그림 5. RF power의 변화에 따른 SEM상 : (a) 100W (b) 150W (c) 200W.

Fig. 5. SEM micrographs of the film at various RF powers : (a) 100W (b) 150W (c) 200W.

그림 6은 제작된 박막의 표면과 단면 미세구조 이미지이다. 그림 6에서 제조된  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  박막은 다공성의 island구조를 지니고 있는 것을 알 수 있었고 두께는 약  $5\mu\text{m}$ 였다.



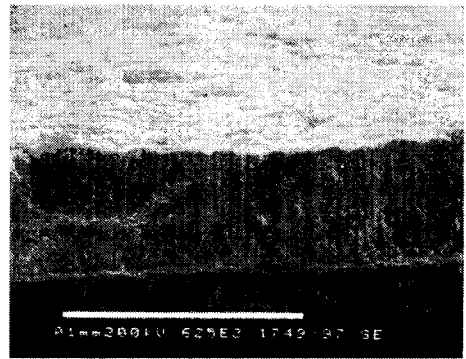
(a)



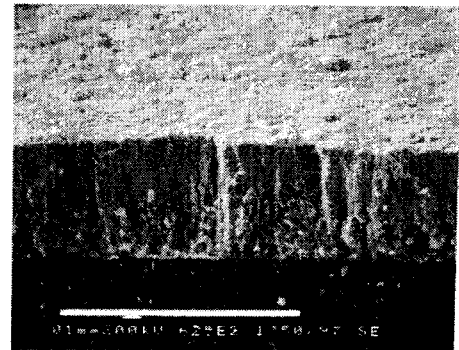
(b)

그림 6. AFM과 SEM 이미지 : (a) 표면 (b) 단면.

Fig. 6. AFM and SEM images : (a) surface and (b) cross-section.



(a)



(b)

그림 7. 기판조도에 따른 단면도 : (a) 거친기판 (b) 연마된 기판.

Fig. 7. Morphological examination in terms of surface roughness at cross sectional area : (a) on non-polished  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate and (b) polished  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate.

그림 7은 증착온도 250°C, RF power 100W, 산소유량 10sccm, 캐리어 가스 10sccm으로 고정시키고 거친 기판과 연마된 기판위에 증착한 박막의 비교 단면도이다. 증착은 60분 진행되었으며 증착두께는 약 5 $\mu$ m였다. 거친 기판인 경우에는 박막과의 부착력이 떨어졌으며, 연마된 기판의 경우에도 부착력은 우수했으나 증착두께가 증가할수록 부착력이 점차 감소하였다. 또한 SEM상의 표면을 관찰한 결과 연마되지 않은 거친 기판에 증착된 박막이 연마된 기판에 증착된 박막에 비해 비표면적에서 넓어 센서로 응용시에 더 적합하다고 사료된다.

그림 8는 알곤 스퍼터링 전후의  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 AES 측정결과이다.

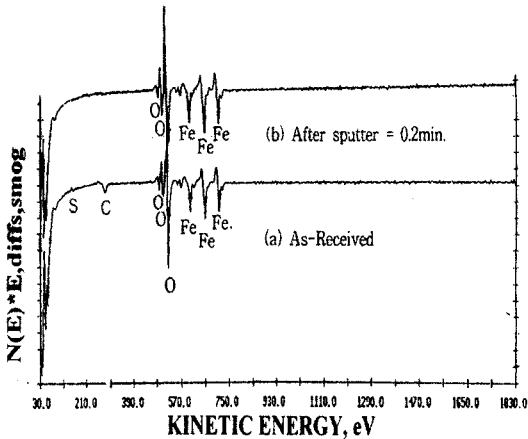


그림 8. 박막의 AES 측정결과 : (a) 스퍼터링 전 (b) 0.2분간 스퍼터링 후.

Fig. 8. The result of AES : (a) as-received and (b) after sputtering for 0.2min.

스퍼터링 전의 박막에서는 탄소와 황이 검출되었다. 그러나 0.2분동안 스퍼터링한 후의 박막에서는 탄소와 황이 검출되지 않았다. 따라서 검출된 탄소와 황 성분은 공기중에서 흡착된 것으로 사료되어 제조된 박막은 Fe, O를 제외한 다른 불순물은 존재하지 않음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 PECVD기법용 이용 250°C의 비교적 저온에서 in-situ로 증착하였으며 산화과

정을 통해  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 상변화를 유도하였다. 또한, 상전이에 미치는 다양한 공정변수를 미세구조와 더불어 체계적으로 조사하였다.

1) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 PECVD법에 의해 250°C의 저온에서 증착되었다. XRD분석결과, 250°C에서 (400) 피크가 크게 성장하여 가장 안정한 상형성을 나타내었다.

2) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 산화를 통하여  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 상변화가 되었다. 즉, 산화 공정 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 35.4° (311), 43° (400)과 56.9° (511)면의 피크가  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 35.7° (119), 43° (0012)와 57° (1115) 피크로 상변화가 일어났으며 63° (4012)의 피크 강도가 점차 증가하는 것을 보였다. 또한, 산화시간 10~15시간에서 (119), (0012), (1115)와 (4012) 피크가 가장 크게 성장하였다.

3) RF power 100W, 250°C의 증착온도, 산소유량 10sccm, 캐리어 가스 10sccm의 조건으로 증착된 시편의 경우, 평균입자 사이즈는 0.16 $\mu$ m였고 거친 기판위에 증착시 연마된 기판위에 증착된 박막보다 더 큰 비표면적과 다공성의 island 구조를 지니고 있었다. 제작된 박막은 비표면적이 큰 다공성 구조로 가스센서로서의 응용시 유리하리라 기대된다.

4) AES 측정결과 제조된 박막에는 Fe와 O성분 이외의 다른 불순물이 존재하지 않음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 정보통신부 '96 대학기초연구지원 사업(과제번호 : 96125-BT-II)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

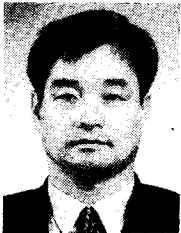
- [1] D.D. Lee and D.H. Choi, "Thick Film Carbon Gas Sensors", Sensors and Actuators, B1, pp. 231-234, 1990.
- [2] J. Peng and C.C. Chai, "A Study of The Sensing Characteristics of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gas-sensing Thin Film", Sensors and Actuators B, Vol. 13-14, pp. 591, 1993.
- [3] M. Natsuoka, Y. Nakatani and H. Ohidom "  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic gas sensor", Matsushita National Tech. Report No. 24, pp. 461-473,

- 1978.
- [4] S. Shin and S. Park, "Some characteristics of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ceramic gas sensor", Bordeaux, France, pp. 123-126, 1986.
- [5] S. Hattori, Y. Ishii, "Magnetic Recording Characteristics of Sputtered  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Thin Film Disks", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 15, pp. 1549-1551, 1979.
- [6] Y. Bando, S. Horii and T. Takada, "Reactive Condensation and Magnetic Properties of Iron Oxide Films", J. J. of Applied Physics, Vol. 17, pp. 1037-1042, 1978.
- [7] S. Dhara, G. L. Malhotra, A. C. Rastogi and B. K. Das, "Structural and Magnetic properties of chemically vapour deposited iron oxide thin films", Thin Solid Films, No. 209, pp. 116, 1992.
- [8] L. A. Tietz, S. R. Summerfelt and C. B. Carter, "The effect of substrate orientation on the chemical vapour deposition growth of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Philosophical magazine A, Vol. 65, No. 2, pp. 439, 1992.
- [9] P. Bhattacharya, T. Koneda, K. Park and Y. Nishioka, "Comparative study of amorphous and crystalline(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin film deposited by laser ablation", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32(9B), pp. 4103, 1993.
- [10] P. Althainz, L. Schuy, J. Goschnick\*, H. J. Ache, "The influence of morphology on the response of iron-oxide gas sensors", Sensors and Actuators B, Vol. 24-25, pp. 448-450, 1995.

---

 著 者 紹 介
 

---



장 건익

1956년 5월 8일생  
 1982년 2월 한양대학교 무기재료  
 공학과 졸업 (공학사)  
 1987년 12월 (미) 유타대학교 재료  
 공학과 졸업 (M.S)

1992년 5월 (미) 미시간 주립대학교 재료공학과 졸업  
 (Ph.D)

주관심분야 : 가스센서, 강유전체 박막, 초전도체



임 일성

1971년생  
 1998년 2월 충북대학교 재료공학  
 과 졸업 (공학사)  
 1998년~현재 충북대학교 재료공  
 학과 석사과정  
 주관심분야 : 가스센서



김 범진

1974년생  
 1997년 2월 충북대학교 재료공학  
 과 졸업 (공학사)  
 1999년 2월 충북대학교 대학원 재  
 료공학과 졸업 (공학석사)  
 주관심분야 : 가스센서