

PECVD법에 의한 다성분 Fe-O계 박막 제조

이은태, 김범진, 장건익
충북대학교 재료공학과

1. 서론

최근 고도의 산업화와 더불어 가연성 가스는 열효율이 좋고 깨끗하여 산업용과 가정용으로 많이 사용되고 있다. 그러나 이 가스들은 인체에 해롭고 폭발시 대형사고를 일으키므로 이에 대한 대비책이 요구되고 있다. 따라서 가스센서에 대한 관한 연구는 많은 연구가들에 의해 상당히 활발하게 진행되고 있다. 박막형 가스센서 재료로는 SnO₂계, ZnO계, WO₃계 그리고 Fe₂O₃계등 많이 연구되고 있다.^[1-4] 이 중에서 Fe₂O₃계를 가스센서로 이용할 경우 촉매이온 없이도 N-type반도체로써 환원성가스의 감지에 유리한 특성을 지니고 있다고 알려져 있다.^[5,6] Fe-O계는 FeO, Fe₃O₄, 그리고 Fe₂O₃의 세 가지 상으로 존재한다고 알려져 있으며, Fe₂O₃은 다시 γ -Fe₂O₃상과 α -Fe₂O₃의 두 가지 전형적인 상으로 구성되어 있다. γ -Fe₂O₃상은 α -Fe₂O₃과 Fe₃O₄상의 준 안정상으로 in-situ로 제작이 어렵고, Fe₃O₄상을 산화시키는 과정이 필요하다.^[7]

본 연구에서는 센서용 박막제조를 위해 PECVD 법으로 균일성과 재현성이 뛰어나고 다공성조직을 갖는 Fe-O 산화물계 박막을 제조하였으며, 증착변수에 의한 박막의 특성 및 박막의 상전이 거동을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 PECVD 장치개략도는 Fig. 1에 나타내었다

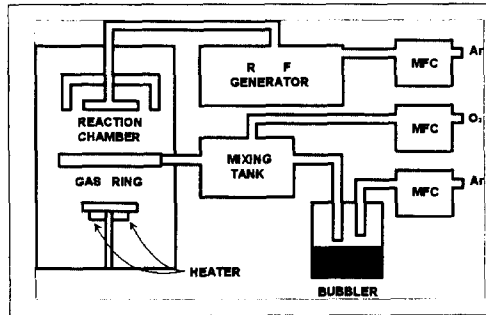


Fig 1. Schematic diagram of PECVD system

기판은 Al₂O₃를 사용하였고, methanol로 20분 초음파세척 후 chamber내에 장입되었다. 장입된 기판은 Ar + N₂로 20분간 purging후 기판과 박막사이의 부착력 및 세정을 위하여 Ar 기체만으로 플라즈마를 20분간 유지한 후 기판을 가열하였다. 실험에서 박막의 전구체로서 Fe(CO)₅를 사용하였고, carrier gas로는 Ar 가스를 사용하여 전구체를 bubbling하여 O₂와 mixing tank에서 반응을 일으킨 후 chamber내로 유입시켰다. 각각의 gas 유량은 MFC(mass flow controller) 로 조절하였고, 플라즈마를 발생시켜 플라즈마 안정화시간 1~2분 후 in-situ로 α -Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄ 박막을 제조하였고, 증착된 Fe₃O₄박막을 산화하여 γ -Fe₂O₃박막을 제조하였다.

제조된 박막은 XRD (X-ray Diffraction), SEM(Scanning Electron Microscopy), AFM(Atomic Force Microscopy), AES(Auger Electron spectroscopy)로 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 증착한 박막의 상변화

산소의 첨가로 제작한 박막의 XRD 회절 패턴은 Fig. 2에 나타내었다. 증착온도가 80~120°C에서는 α -Fe₂O₃ phase 가장 잘 형성되었고, 온도가 증가할수록 intensity가 감소하기 시작하였다.

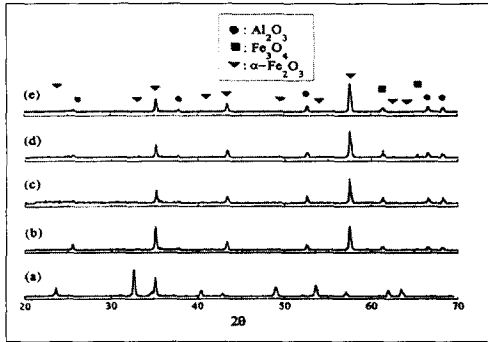


Fig 2. X-ray Diffraction pattern of thin film at various at various deposition temperature (a)80, (b)120, (c)150, (d)250, (e) 350°C

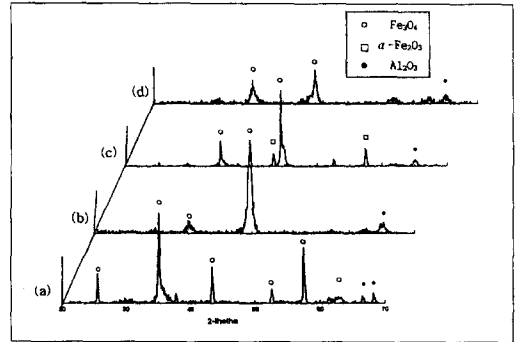


Fig 3. X-ray diffraction pattern of Fe₃O₄ deposition temperature (a)150°C (b)250°C (c)350°C (d)400°C

Fig 3은 산소의 첨가없이 제작한 박막의 XRD 회절 패턴이다. 250~400°C의 온도범위에서는 XRD 피크 강도가 줄어들고, 상대적으로 결정성이 부족하여 Fe₃O₄가 국부적인 규칙배열을 갖는 비정질 상태로 존재한다고 볼 수 있었다. 따라서 200~400°C의 온도부근은 Fe₃O₄가 결정화되기에는 높은 온도로 판단된다. 150°C에서 Fe₃O₄상의 XRD 피크가 비교적 강하게 발달되었음을 알 수 있었다.

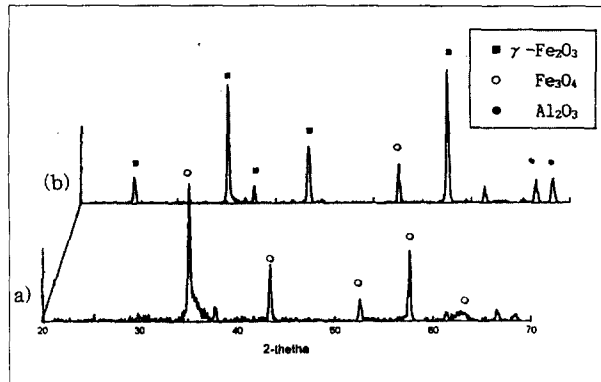


Fig 4. X-ray diffraction patterns showing the phase transition from Fe₃O₄ to γ -Fe₂O₃ through oxidation process : (a) Fe₃O₄ phase (b) oxidation phase (γ -Fe₂O₃)

Fig 4.는 Fe₃O₄상을 산화과정을 통해 γ -Fe₂O₃상으로 상변화를 시킨 XRD pattern이다. Fig 3에서 γ -Fe₂O₃상과 Fe₃O₄상은 공존상형태로 존재함을 보여주고 있다. 이는 γ -Fe₂O₃상은 α -Fe₂O₃상과 Fe₃O₄상의 중간상으로 준 안정하기 때문이라 보여진다.

3-2. 박막표면의 Morphology

Fig 5는 증착된 박막의 AFM(Atomic Force Microscopy) 이다.

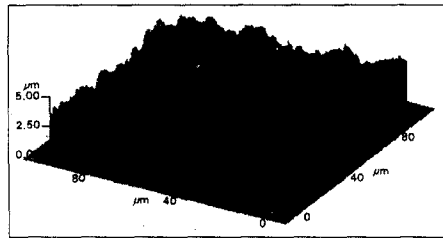


Fig5. The image of AFM

4. 결론

1. Fe_3O_4 상을 얻기 위한 적절한 증착 온도구간은 약 $150^\circ C$ 이고, $250\sim 400^\circ C$ 의 온도구간에서는 결정화가 감소되거나 $\alpha-Fe_2O_3$ 상이 형성되었다.
2. 산소의 첨가로 증착한 $\alpha-Fe_2O_3$ 상은 증착온도가 $80\sim 120^\circ C$ 에서 안정했으며, Fe_3O_4 상은 $120^\circ C$ 에서부터 생성되기 시작하였다.
3. Fe_3O_4 상은 $280\sim 300^\circ C$ 의 온도범위에서 산화과정에 의해 $\gamma-Fe_2O_3$ 상으로 상변화를 일으킨다는 것을 알 수 있었다.
4. $\gamma-Fe_2O_3$ 상은 준안정상으로 Fe_3O_4 상과 공존상의 형태로 존재한다는 사실을 얻을 수 있었다.
5. 증착변수중에 플라즈마 RF power에 따라 다공성조직 및 치밀한 조직을 얻을 수 있었으며, RF power가 100W일 때 가스센서로 적합한 다공성조직을 보였다.
6. AES 측정결과 증착된 박막은 Fe와 O성분 이외에 다른 성분은 존재하지 않음을 알 수 있었다.

5. Reference

1. T. Mae. Kawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Sensors and Actuators B, 9 (1992) 63
2. V. Demarne and A. Grisel, Sensors and Actuators B, 1 (1990) 87
3. C. Ying, Q. X. Xing and Y. K. Nin. Proc. Int. Conf. on Electronic
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 Fe_2O_3 Gas-Sensing Film, Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 591-593
6. Kazshiro. Hara and Noriyuki. Nishida, H_2 Sensor Using Fe_2O_3 Based Thin Film, Sensors and Actuators B, 201 (1994) 181-186
7. YoshichikaBando, Shingeo Horii and Toshio Takata, Reactive Condensation and Magnetic Properties of Iron Oxide Films, Japanes J. of Apply. Physics. Vol. 17, No. 6, June(1978) 1037-1042