

LaFeO₃ 박막센서의 제작 및 가스 감지 특성

장재영, 신정호, 김태중, 김준곤, 박기철, 김정규
경상대학교 전자재료공학과

The fabrication and gas sensing characteristics of LaFeO₃ thin film senso

Jae-Young Jang, Jeong-Ho Shin, Tae-Jung Kim, Jun-Gon Kim, Ki-Chul Park, Jeong-Gyoo
Dept. of Electronic Materials Eng., Gyeongsang Nat'l Univ.

Abstract

As new gas sensing material with high cata- activity for NO decomposition and for CO oxid LaFeO₃ thin films with different thicknesses fabricated by the R.F. magnetron sputtering m on an Al₂O₃ substrates with Ag electrodes. The sensing characteristics of the LaFeO₃ thin films studied as a function of annealing temperatur film thickness. The thin film annealed at showed the highest sensitivity of 110% for CO 60% for NO.

은 La₂O₃와 Fe₂O₃ powder를 1:1 mol비로 혼합하여 표준세라믹 공정에 의해 1300℃에서 2시간동안 소결하였다.

표 1은 LaFeO₃ 박막의 제조조건을 요약한 것이다. 약 8~10 nm/min의 증착율로 sputter된 박막은 증착시간 증가할수록 증착율은 감소하는 경향을 보였다. 2000A 3000A, 4000A의 두께로 제조된 박막은 600℃~1000℃로 대기하에서 2시간동안 열처리를 하였다. 제조된 target 및 열처리된 박막의 결정상(phase) 분석을 위 XRD를 이용하였고, α-step을 이용하여 증착된 박막의 두께를 측정하였다. 제조된 박막의 저항의 온도의존성과 NO 및 CO 가스에 대한 감응특성을 조사하였다.

1. 서 론

최근 인간의 생활환경에 존재하는 유해가스 및 대기환경에 대한 관심이 고조되면서 유해 가스를 손쉽게 감지할 수 있는 센서의 필요성이 중요하게 인식되고 있다.

반도체 금속산화물 박막 가스센서는 박막표면에 가스가 흡착됨에 따라 흡착가스와 박막사이의 전자수수에 의한 박막의 전기전도도 변화를 감지하여 가스의 농도를 측정하는 것이 일반적^[1-3]이며, 대표적인 박막가스센서의 재료로는 ZnO^[4], SnO₂^[5], WO₃^[6]등을 들 수 있다.

새로운 가스센서 재료로서 희토류 원소와 제3원소인 전이금속을 함유한 페로브스카이트 형태의 복합산화물은 구조적 안정성과 산소의 비화학양론적인 조성 혹은 금속 이온의 원자가를 정규적인 방법에 의해 제어할 수 있는 가변적 구조^[7]로 알려져 있으며, 이러한 훌륭한 물리적·화학적 특성 때문에 가스센서 재료로서의 응용이 기대되어진다. 이러한 화합물은 NO, CO, NH₃, C₄H₁₀ 그리고 다른 hydrocabons의 산화에 대해 높은 촉매반응을 보이는 것으로 알려져 왔다.^[8]

본 실험에서는 R.F. magnetron sputtering법을 이용하여 페로브스카이트 구조의 LaFeO₃ 박막을 제조하고, CO 및 NO 가스에 대해서 두께 및 열처리온도에 따른 가스 감도 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험

LaFeO₃박막을 Al₂O₃기판에 R.F. magnetron sputtering 방법으로 제조하였으며 동일한 방법으로 shadow mask를 이용하여 Ag전극을 증착하였다. 이때 사용된 target

표 1. LaFeO₃ 박막의 제조조건
Table 1. The fabrication conditions of LaFeO₃ f

Deposition condition	
Initial vacuum	5 × 10 ⁻⁶ Torr
R.F. power	150 W
Substrate temperatur	200 °C
Ambient gas	Ar
working pressure	10 mTorr
Annealing condition	
Temperature	600, 800, 1000 °C
Ambient gas	Atmosphere
Time	3 °C/min, 2 hr hold

2.2. 결과 및 고찰

2.2.1 구조적·전기적 특성

그림 1은 열처리 온도에 따른 LaFeO₃ 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. As-deposit된 박막은 페로브스카이트

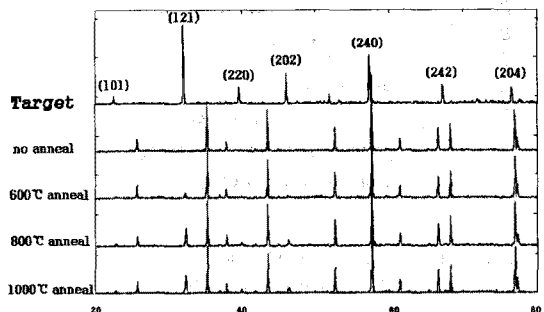


그림1. 열처리 온도에 따른 LaFeO₃ 박막의 XRD 패턴
Fig 1. XRD patterns of LaFeO₃ films with diffe

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구, 연구번호 981-0908-030-2 지원에 의한 것임

annealing temperatures.

트 구조의 LaFeO_3 박막에 해당하는 XRD 회절피크가 나타나지 않았고, 열처리 온도가 증가할수록 LaFeO_3 박막의 결정화 정도가 증가하였는데, 적어도 600°C 이상의 열처리 온도에서 (121) 방향의 결정상이 우세한 페로브스카이트 구조를 가짐을 알 수 있었다.

그림 2는 측정 chamber에서 각각의 온도로 열처리된 박막 저항의 온도의존성을 나타낸 것이다. 박막의 저항은 상온에서 수십 $\text{K}\Omega$ 을 나타내었고, 온도가 증가할수록 전기적 저항은 감소하여 400°C 에서는 수십 $\text{K}\Omega$ 을 나타내었다. 이러한 박막 저항의 온도의존성을 이용하여 유도한 활성화에너지를 보면, As-deposit된 박막과 1000°C 에서 열처리된 박막의 경우, 그 활성화 에너지는 약 0.4 eV 에서 1.8 eV 로 열처리 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.

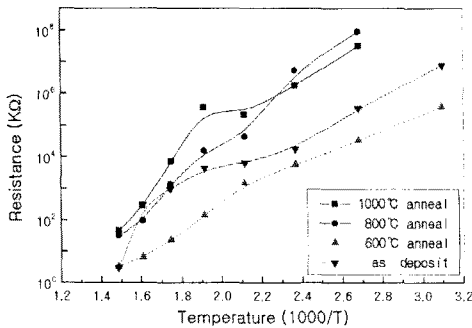


그림 2. 온도에 대한 저항의 변화
Fig. 2. Resistance vs. temperature.

2.2.2 가스 감지 특성

여러 온도로 열처리된 다른 두께의 박막은 밀폐된 측정 chamber내에서 CO 및 NO 가스 주입전후의 전도도 변화를 이용하여 가스감도를 측정하였다.

박막은 NO 가스 주입 후 전도도가 증가하고, CO 가스 주입 후에는 전도도가 감소하는 p형 거동을 하였다. 열처리 되지 않은 박막은 감도가 거의 나타나지 않았으며 1000°C 열처리된 박막의 경우, 불안정한 감도를 보였는데 이는 열처리 도중 기관인 Al_2O_3 와 LaFeO_3 가 서로 반응하여 LaFeO_3 고유의 특성이 저해되었을 것이라 추측된다.

그림 3는 600°C 에서 열처리된 박막으로 동작온도를 변화시켜 가면서 약 5 ppm의 NO 가스를 일정하게 주입한 후, 주입 전·후의 전도도 변화를 이용하여 각 박막들의 두께에 따른 감도의 차이를 나타낸 것이다.

모든 박막의 감도는 온도의 증가에 따라 증가하여 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 에서 최고의 감도를 나타내었고 200°C 이상의 온도에서는 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였는데 이로써 NO 가스에 대한 최적 가스센싱 동작점은 200°C 임을 알 수 있었다.

또한 두께별 박막의 감도에서 각각의 박막들은 박막의 두께가 얇을수록 감도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 NO 가스가 박막의 표면에서 화학적인 흡·탈착반응을 하여 전도도를 변화시키므로 얇은 박막일수록 벌크의 전

도도 영향이 작아지기 때문으로 생각된다.

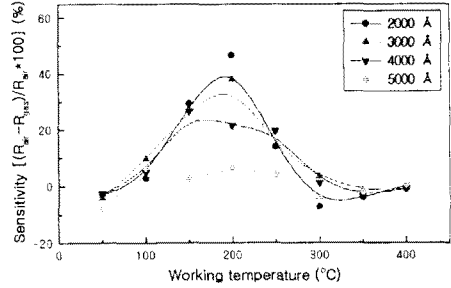


그림 3. 600°C 열처리된 박막의 동작온도에 따른 NO 가스에 대한 감도 (5 ppm)
Fig. 3. Sensitivities of 600°C annealed films with different thicknesses to 5 ppm NO gas vs. working temperature.

그림 4는 동작온도를 150°C 와 200°C 로 고정시킨후 600°C , 800°C 열처리된 박막의 NO 가스 농도에 따른 감도를 나타낸 것이다.

모든 박막은 농도의 증가에 따라 감도가 증가하는 전형적인 가스센서의 특성을 보였으며 동작온도가 200°C 이고 열처리 온도가 600°C 인 박막이 최대 60%의 가장 우수한 감도를 나타내었고 열처리 온도가 증가하면 감도는 감소하였다. 이는 동작온도 150°C 에서도 감도는 둔화되었지만 동일한 경향을 나타내고 있다.

반도체에서 grain 크기에 비례하여 증가하는 공핍층은 Debye length에 의존하며 가스센싱의 주요 거동기구이다. 가스센서에서 감도는 grain 크기의 증가에 따라 증가하다가, Debye length와 동일한 grain 크기에서 최적의 감도를 나타내며 다시 감소하는 경향을 보인다.^[9-10]

이러한 이유로, LaFeO_3 박막의 열처리온도에 따른 NO 및 CO 가스감도의 변화는 Debye length와 비례되는 grain 크기로서 설명될 수 있다. 즉 열처리 온도가 600°C 일 때 Debye length와 일치하는 grain 크기를 가지며, 이후 열처리 온도가 증가할수록 증가된 grain 크기에 의해 감도가 감소한다고 생각된다.

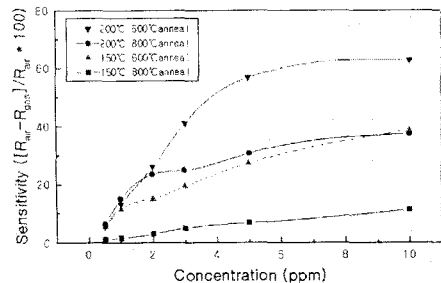


그림 4. NO 농도 및 동작온도 변화에 따른 600°C , 800°C 에서 열처리된 박막의 가스감도
Fig. 4. Sensitivities of 600°C , 800°C annealed films to NO gas with different working temperatures

그림 5는 앞서와 동일한 방법으로 600°C 열처리된 박막에서 동작온도를 변화시켜가면서 약 2000 ppm의 CO 가

스를 주입한 후 두께에 따른 감도를 나타낸 것이다.

NO 가스와 마찬가지로 모든 박막의 감도는 온도의 증가에 따라 증가하였는데 최적 동작온도는 약 300°C로 NO 가스보다는 높은 온도에서 최고의 감도를 나타내었고 300°C의 온도를 기준으로 감도가 감소하는 경향을 보였다. 열처리 온도와 가스감도를 비교해보았을 때 NO 가스에서의 마찬가지로 열처리온도가 낮을수록 CO 가스에 대한 감도가 높았지만, NO 가스에 대한 감도와는 달리 CO 가스에서는 박막의 두께가 두꺼울수록 감도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 CO 가스가 LaFeO₃ 박막과의 화학적 흡·탈착시 박막의 표면뿐만 아니라 벌크에까지 전자의 수수가 일어나기 때문으로 생각된다.

발표된 논문^[11]에 의하면, 250°C를 기준으로 하여 CO 가스에 대한 전도도의 변화가 예상되는데 본 실험에서도 250°C를 기준으로 그 감도가 현격하게 증가함을 볼 수 있다. 이는 가스센싱이 낮은 온도에서는 electron boundary layer model^[12]로 설명되지만 온도가 증가할수록 LaFeO₃ 자체의 높은 촉매활성에 의해 지배되어 감도가 급격히 증가된 것이라 생각되며 이는 실험결과와 잘 일치된다.

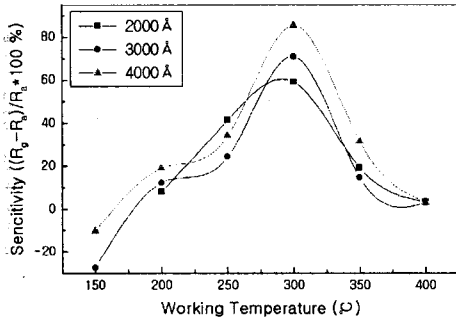


그림 5. 600°C 열처리된 박막의 동작온도에 따른 CO 가스에 대한 감도 (2000 ppm)

Fig. 5. Sensitivities of 600°C annealed films to ppm CO gas vs. working temperature.

그림 6은 동작온도를 300°C로 고정시킨 후, 두께별로 600°C, 800°C로 열처리된 박막의 CO 가스 농도변화에 따른 감도를 나타낸 것이다.

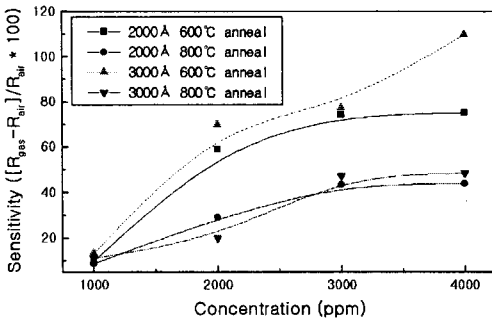


그림 6. CO 농도 및 두께변화에 따른 600°C, 800°C 열처리된 박막의 가스감도

Fig. 6. Sensitivities of 600°C, 800°C annealed fi

CO gas with different thicknesses

두께 3000Å, 600°C에서 열처리된 박막은 4000 ppm의 CO 가스 농도에서 100%이상의 감도를 보였으며, 열처리온도가 600°C인 박막이 역시 우수한 감도를 나타내었다. 하지만, NO 가스에 대한 측정 결과와 달리 CO 가스에 대해서는 두께가 두꺼울수록 감도는 증가하였다

3. 결 론

본 연구에서는 새로운 가스센서의 재료로서 우수한 촉매반응 특성을 지닌 LaFeO₃ 박막을 R.F. magnet sputtering법에 의해 제조하여 두께 및 열처리 효과가 CO 및 NO 가스의 감도에 대해 미치는 영향을 조사하였다.

각각의 가스에 대해서 박막의 두께 및 열처리 온도에 관계없이 NO 가스에서는 200°C, CO 가스에서는 300°C의 최적 동작온도를 확인하였다.

본 실험에서 행한 열처리 온도범위(600°C~1000°C)에 측정된 가스감도의 경우, 열처리 온도가 600°C에서 NO 및 CO 가스에 대한 감도가 가장 우수하였다.

두께에 따른 감도의 변화로 NO 가스는 박막의 표면에서, CO 가스는 박막의 벌크에까지 흡·탈착반응 거동을 확인할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. Mizsei, "How can sensitive semiconductor gas sensors be made?", sensors and actuators, B23, 173-176, 199
- [2] Noboru Yamazoe et al., "Environmental gas sensors and actuators, B20, 95-102, 1994
- [3] G. Sberveglieri, "Recent developments in semiconductor thin-film gas sensors", sensors and actuators, B23, 1 1995
- [4] H. Nanto et al., "Smell sensor using Zinc-oxide films prepared by magnetron sputtering", IEEE, 91CH 596-599, 1991
- [5] B. Ruhland et al., "Gas-kinetic interactions of oxides with SnO₂ surfaces", sensors and actuators 85-94, 1998
- [6] T. Inoue, "Metal oxide semiconductor NO₂ sensors and actuators, B24-25, 388-391, 1995
- [7] N. Yamazoe et al., Catal Today, 8, 175, 1990
- [8] Yunying Wu et al., "Catalytic reforming of Methane carbon dioxide on LaBO₃(B=Co, Fe, Ni, Mn, Cr) ca Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 563-572, 1998
- [9] J. W. Orton et al., Rep. Phys., 43, 81, 1980
- [10] K. D. Schierbaum, sensors and actuators, B3, 2
- [11] Hideki Taguchi, "effect of CO oxidation on electrical properties of (La_{0.8}Sr_{0.2})FeO₃", J. Mater. Sci. Lett., 3, 1984
- [12] P. B. Weisz, J. Chem. Phys., 21, 1531, 1953