Journal of the Korean Association of Crystal Growth
Vol. 10, No. 2 (2000) 105-110

Characterization to flammable gas of α-Fe_2O_3/SnO_2 system thin film fabricated by APCVD

Seong-Eun Sim, Sea-Hun Lee and Sung-Churl Choi
Department of Inorganic Materials Engineering Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received January 20, 2000)

Abstract The α-Fe_2O_3/SnO_2 thin film gas sensor was fabricated by APCVD and heat treated. The gas sensitivity to flammable gases (CH_4, H_2, LPG) was measured. This device was to heat treatment at 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃ for 2 h to enhance the gas sensitivity. The heat treated device at 500℃ for 2 h had the best properties and especially it shows high sensitivity to H_2 gas. The sensitivity to gases was studied in the temperature range from 100℃ to 300℃ in order to find the optimum detection temperature. In the range of detection from 500 ppm to 10,000 ppm at 175℃, the fabricated device showed that the gas sensitivity to H_2 was from 62 %~76 %, to CH_4 was from 16 %~58 % and to LPG was from 8 %~37 %. The sensitivity difference between heat treated device and as fabricated one was about 10 % The long-term stability to LPG at 1,000 ppm was converged to sensitivity of 30 %.

APCVD법에 의해 제조된 α-Fe_2O_3/SnO_2계 박막의 가연성 가스 감지특성 평가

심성은, 이세훈, 최성철
한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791
(2000년 1월 20일 접수)

요 약 APCVD(Atmos phere Pressure Chamical Vapor Deposition)법으로 α-Fe_2O_3/SnO_2계 박막 가스센서 소자를 제조하여 열처리(Heat treatment) 하였으며, 가연성 가스(CH_4, H_2, LPG) 에 대하여 감지 특성(Sensitivity)을 측정하였다. 감지특성 향상을 위해 소자를 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃에서 각각 2시간동안 열처리하였으며, 500℃에서 2시간 동안 열처리하였을 때가 가장 우수한 감응도를 나타내었다. 특히 H_2에 대하여 가장 민감한 반응을 보였다. 최적의 작동온도를 찾기 위해 100℃~300℃으로 변화하며 가스 감응도를 조사하였다. 제작된 소자는 작동온도 175℃, 측정 범위 500 ppm~10,000 ppm에서 H_2일 경우 감지도가 62 %~76 %를 가졌으며, CH_4의 경우 16 %~58 %, LPG의 경우 8 %~37 %이였다. 또한 열처리한 것과 안한 것의 감응도 차이는 약 10 %이었다. LPG 1,000 ppm에서의 장기안정성은 감응도 30 %의 값으로 수렴하였다.

1. 서 론

근래에 들어 가연성 가스가 가정이나 산업현장에서 난방용이나 취사용, 산업용으로 널리 사용되고 있다. 그러나 편리함과 동시에 연료가스의 수요증가로 가스사건 사고가 매년 늘어가고 있는 상황이다. 그리고 이러한 사고는 주택의 집합화, 대형화로 인하여 그 사고 또한 커져 가는 경향에 있다. 이러한 환경에서 인간이 감지할 수 없는 부분에서도 가스 누출을 감지하여 사고를 미연에 방지하는데 가스센서의 필요성이 절실하다 하겠다. 일본의 경우 '80년대 가스경보기의 보급으로 사고율이 40 % 이하로 떨어 졌다고 한다[1]. 이러한 CH_4, H_2, LPG 등의 가연성 가스에 대하여 주석 산화물로 제조된 가스센서가 뛰어난 감지특성을 나타낸다고 알려져 있고[2], 실용화 되고있다. 반도체식 가스센서용 금속 산화물 재료로는 ZnO, SnO_2, γ-Fe_2O_3 등이 주로 연구 되어왔고 기존의 많은 결과들이 보고된 것 같이 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속들을 촉매로 하여 소량 첨가할 경우 감응도가 향상되었다[3-5]. 그러나 이러한 것들은 습도에 영향을 민감하게 받는다는 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 가스 감응도가 높은 SnO_2와 상온에서도 습도의 영향이 적고, 장기 안정성 이 우수하다고 알려진 α-Fe_2O_3[6]을 적층 열처리 제조하여 장시간 사용에도 우수한 능력을 발현할 수 있는 가스센서를 연구하였다. 특히 α-Fe_2O_3를 센서 재료로 사용 할 경우 촉매 이온을 필요로 하지 않으며, n-type 반도체로서 환원성 가스의 감지에 더 유리한 특성을 지니고 있다. 이들 소자를 열처리하여 가연

성 가스(CH_4, H_2, LPG)에 대하여 감응도 변화를 알아보고 더 우수한 감응도를 나타낼 수 있는 가스 센서의 연구 개발에 목표를 두었다.

2. 실험 방법

2.1. 가스센서 제조

본 연구에 앞선 보고[6]에 따라 센서를 제작하고, 감응도를 향상시키고자 열처리(Heat treatment) 하여 가연성 가스에 대하여 실험을 수행하였다. Fig. 1은 제작 공정을 나타내었다. 감응도 향상을 위해 CVD 장치를 이용하여 증착 두께를 변화시키고, 또한 in-situ로 박막 제조 후 대기분위기에서 다양한 온도로 열처리하였다[7].

Substrate는 연마된 알루미나 기판을 사용하였다. 전극을 증착하기 전에 기판 표면의 불순물을 제거함으로서 접착성 향상을 도왔다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 Pt를 Sputtering하여 3000 Å 두께[8]로 전극을 증착하였다. 그리고 그 뒷면에는 니크롬선을 Fig. 2(b)와 같이 도안하여 Sputtering하였다.

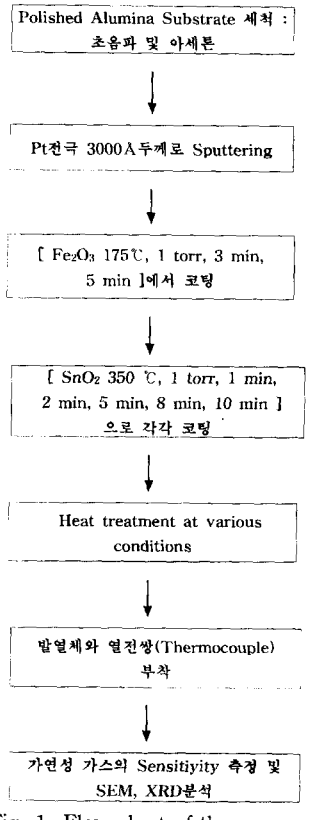


Fig. 1. Flow chart of the process.

2.2. 박막의 증착

소자에 증착되는 SnO_2와 α-Fe_2O_3의 형성 화학식은 다음과 같다.

$$4Fe(CO)_5 + 13O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 20CO_2$$
$$SnCl_4 + O_2 \rightarrow SnO_2 + 2Cl$$

Ar과 O_2의 반응 비율은 Schaus[9]가 제안한 식 (1)에 따라 MFC(Mass Flow Controller. MKS사)로 조절하였다.

$$F_r = \frac{F_c * P_r}{P_0 - P_r} \quad (1)$$

F_r: Flow of Reactant
F_c: Flow of Carrier
P_0: Output Pressure
P_r: Vapor Pressure of Reactant

Table 1는 소자 제작시 박막의 증착조건 및 두께, 증착

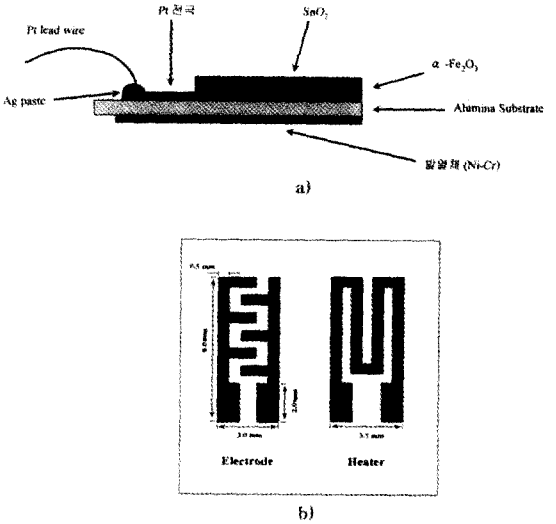


Fig. 2. Schematic view of a sensor.

Table 1
Deposition conditions of variable factors

	α-Fe_2O_3	SnO_2
Precursor	$Fe(CO)_5$	$SnCl_4$
Deposition temperature	175°C	350°C
Deposition time	3, 5 minute	1, 2, 5, 8, 10 minute
Pressure	1 torr	1 torr
Flow rate Ar : O_2	106 sccm : 26 sccm	197 sccm : 17 sccm

환경을 나타낸 표이다.

2.3. 박박의 구조적 특성 측정

제작된 시편의 박막의 구조분석은 박막 XRD(Rigaku Co., Japan)장비를 이용하여 열처리(Heat treatment)온도 변화에 따른 Peak의 변화로 박막의 결정성를 관찰하였으며, power는 40 KV-30 mA의 조건에서 측정이 이루어졌다. 또한 SEM(JEOL JXA 840A, Japan)을 이용하여 열처리전과 열처리 후의 막 두께를 관찰하였다.

2.4. 가스센서의 검지특성 측정

검지 대상이 되는 가스로는 Methane(CH_4), Hydrogen(H_2), LPG 에 대하여 감응도를 측정하였고, Chamber 내에 가스는 주사기를 이용 단속 주입법으로 주입하였다. 그리고 내부에 설치된 fan으로 10초 동안 대류를 시킨 후 저항변화를 측정하였다. 저항측정시 가스센서소자의 작동온도는 실험에 의해 최적화를 나타낸 175℃에서 수행되었고, 이 온도를 유지하기 위해 발열체에 인가되는 전류를 일정하게 변화시켰다. 또한 발열체의 온도검출을 위하여 후면에 열전쌍(Thermocouple)을 부착하였다. 가스센서의 감응도(S)는 일반적으로 다음과 같이 표현되며, Rg는 가스 존재시 저항이며, Ri는 대기 상태에서의 저항이다.

$$S = \frac{R_i - R_g}{R_i} \times 100$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1. α-Fe_2O_3/SnO_2 박막의 열처리 효과

박막의 적층 두께와 비율을 달리한 결과 Fig. 3과 같은 저항치를 나타내었다. 본 실험에서는 적층 시간이 토탈 13 min 일 때 가장 낮은 우수한 감응도를 나타내었고, 실험온도 변화에 따른 열적안정화를 잘 유지하였다.

Fig. 3에서 나타내듯이 상온에서 시간이 지남에 따라 소자의 저항이 감소되어 일정시간이 지나면 평형상태에 도달함을 알 수 있는데, 이는 대기중의 환원성 가스가 소자 표면에 일정량 흡착에 따른 현상으로 생각되어진다. 상온에서는 α-Fe_2O_3 : 5 min, SnO_2 : 8 min 동안 증착된 소자가 가장 낮은 저항치 0.073 KΩ를 나타내었다. 박막센서에 대하여 연구한 Suzuki의 보고[10]에 의하면 박막의 두께가 40~600 Å일 때 가장 우수한 감도를 나타낸다고 하였다. 이는 가스감도를 나타내는 식 $S = \rho_0/\rho_g$에서 소자의 두께에 따른 감지 가스중 비저항(ρ_g)이 거의 일정하지만 공기중 비저항(ρ_0)의 증가로 수 백 Å의 박막두께 부근에서 소자의 감도가 증가한다고 설명하였다.

Fig. 4은 다양한 온도에서 소자의 저항변화를 나타낸 그림이다. 이 그래프에서도 나타나듯이 175℃일 때 가장 낮은 저항치를 보였다. 대기중에서 가연성 가스의 흡착없이 가장 낮은 저항치를 보이는 온도를 찾으므로서 실험중 가연성 가스의 흡착으로 인하여 저항이 더 낮아지게 되므로 가장 낮은 저항 수치를 찾기 위해 대기중 낮은 저항치를 찾았다. 이로서 소자의 최적 작동 온도를 175℃로 잡았다. 일반적으로 보고되는 소자의 작동온도는 300℃이나[11-12] 본 실험에서 제작된 소자는 300℃에서 일시적으로 작동되나 수십분이 지난 후에는 저항이 스스로 급격히 증가됨을 보였다. 또한 SnO_2의 박막이 상대적으로 두꺼워지면 온도상승에 따라서도 장시간의 안정화를 잘 유지하나, 소자의 전체적 저항은 높았음을 알 수 있었다. 이는 SnO_2의 열역학적 안정화 정도와 열에너지 증가에 의한 SnO_2 박막 증착의 조밀도 정도가 온도 변화를 따르는 소자의 저항변화에 영향을 주는 것으로 생각되어 진다.

Fig. 4에서 최적의 작동온도를 알았으므로 열처리 변화에

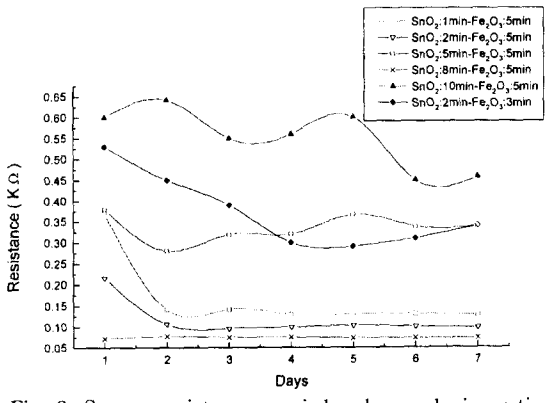


Fig. 3. Sensor resistance on air by change doping ratio.

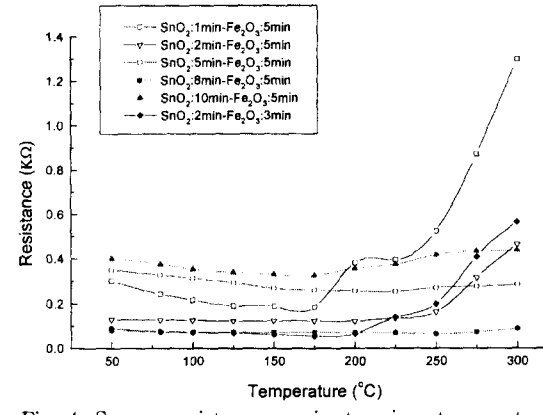


Fig. 4. Sensor resistance on air at various temperature.

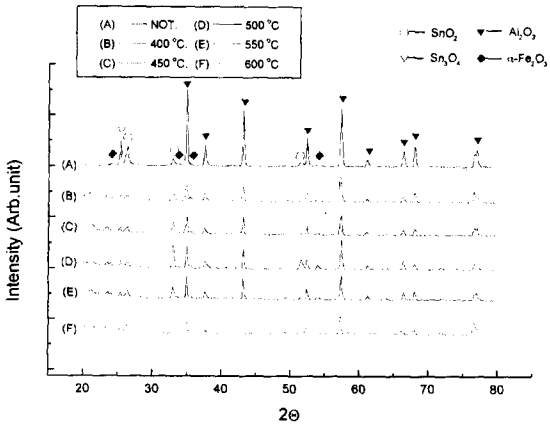


Fig. 5. The XRD patterns of heat treated device at various temperature (A) No heat treatment (B) 400°C, (C) 450°C, (D) 500°C, (E) 550°C and (F) 600°C for 2 h.

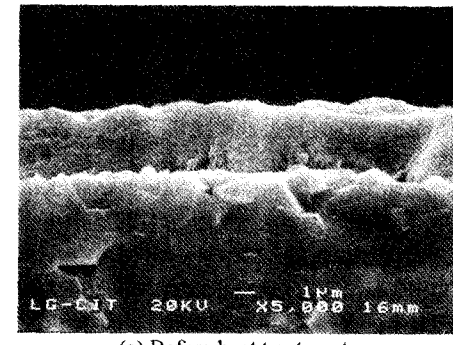
대한 결정성을 분석하였다.

열처리(Heat treatment)는 400°C에서 600°C까지 50°C 간격으로 2시간 동안 각각 진행되었다. 400°C에서부터 열처리를 하는 이유는 SnO_2의 증착온도가 350°C이므로, 증착온도 이하에서 열처리하는 것은 의미가 없다고 사료되어 400°C부터 시작하였다.

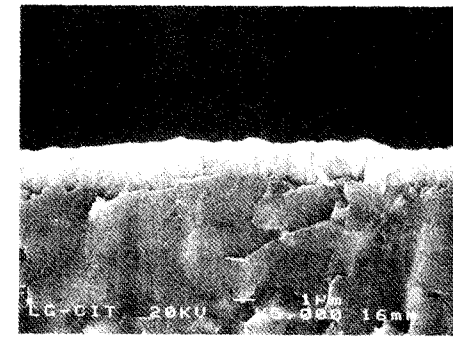
CVD로 증착 할 경우 Sn_3O_4, SnO, SnO_2가 섞여있는 혼정 상태라고 생각되며, 가스검지의 주요 인자인 α-Fe_2O_3/SnO_2 결정을 성장시키기 위하여 대기중에서 다양한 온도에서 열처리하였다. 결정화는 XRD 분석방법을 이용하여 나타내었다. 결정을 성장 시켜야하는 이유는 결정화를 이룰 수 록 α-Fe_2O_3/SnO_2 박막의 결정화를 통한 전자의 전이 현상이 용이하게 될 것으로 생각되어 지기 때문이다. Fig. 5에서 나타나듯이 Fe_2O_3의 주 peak는 33°(104)와 35°(110), 54°(116)에서 나타났고, SnO_2의 주peak는 26°(110), 34°(101), 51°(211)에서 나타났다. XRD 분석에서도 나타나듯이 500°C에서 2시간 동안 열처리 할 때 가장 확실한 SnO_2(34°), α-Fe_2O_3(35°) peak가 생겼고 Sn_3O_4와 SnO도 점점 감소됨을 알 수 있었다.

일반적으로 반도체 화합물의 물리적 화학적 특성에 영향을 주는 인자는 소자의 작동온도, 열처리에 따르는 박막의 결정성, 그리고 비표면적의 증가에 있다고 알려져 있다[13]. 그리하여 소자감응특성 향상을 위해 열처리를 행한 결과, 박막의 두께 감소와 결정의 최적 성장이 목격되었으나 박막은 더 조밀해 짐이 관찰되었다. 이에 따른 감응도를 측정한 결과 비표면적을 넓히지 않았어도 결정성장과 박막의 두께감소만으로도 감응도의 증가를 보였다.

Fig. 6는 열처리한 박막의 SEM 단면사진이다. 본 시편은 SnO_2를 8 min, α-Fe_2O_3를 5 min 동안 적층 하였고 (a)는 열처리 전 박막(3μm~4.5μm), (b)는 500에서 2시



(a) Before heat treatment.



(b) After heat treatment at 5000°C.

Fig. 6. SEM analysis of (a) before heat treatment and (b) after heat treatment at 500°C.

간동안 열처리 후 박막(1.5μm~2μm)의 그림이다. 열처리로 인하여 두께가 감소되고 더 조밀해 짐을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 7는 H_2 가스에 대한 감응도(Sensitivity)를 나타낸 그래프이다. Fig. 8은 CH_4 가스, Fig. 9은 LPG 가스에 대한 감응도를 나타낸 그래프이다. 소자의 작동 온도는 175°C에서 수행되었으며, 가스를 검지 하는데 걸리는 시간은 약 2분 이내 이었다. 10,000 ppm에서 소자의 감응도

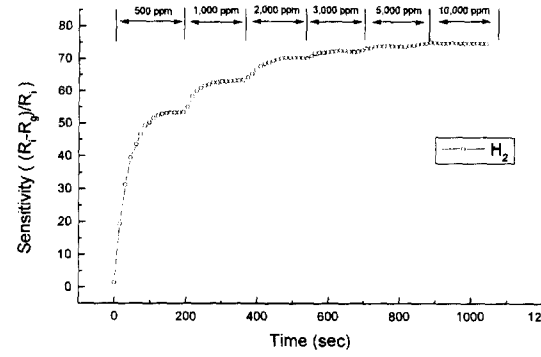


Fig. 7. Sensitivity of the H_2.

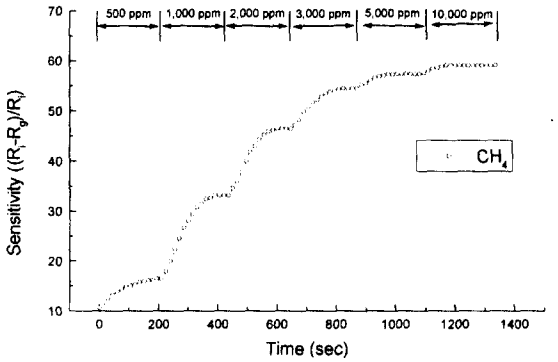


Fig. 8. Sensitivity of the CH_4.

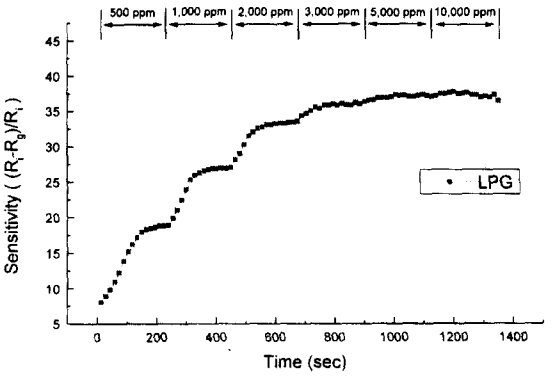


Fig. 9. Sensitivity of the LPG.

는 H_2 가스에 대하여 75 %로 가장 우수하였으며, CH_4는 58 %, LPG는 37 % 순으로 감지의 우수성을 나타내었다. 저 농도 영역(500 ppm~1,000 ppm)에서는 감응도 변화율이 최고 50 % 이상 되나 고농도 영역(5,000 ppm~10,000 ppm)에서는 가스흡착이 포화가 되어 변화율이 5 % 이하로 급격히 낮아짐을 알 수 있었다. 그러므로 α-Fe_2O_3/SnO_2

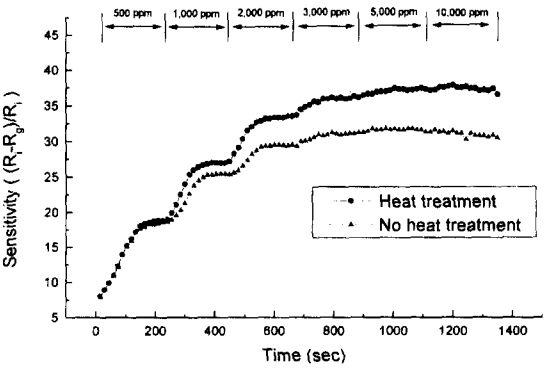


Fig. 10. Compare the heat-treated device with no heat-treated device.

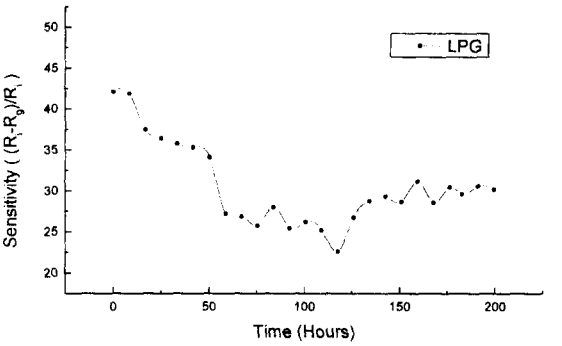


Fig. 11. Long-term stability.

박막 소자는 고농도 영역보다는 저농도 영역에서 뛰어난 감응특성을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 10는 열처리한 소자와 하지 않은 소자의 감응도를 비교한 것이다. 저 농도 영역(500 ppm~1,000 ppm)에서는 열처리 한 것과 감응도 차이가 2~3 % 정도로 비교적 적었으나, 3,000 ppm 이후로는 8 %의 감응도 차이를 보였고, 5,000 ppm 이후로는 10 % 이상의 현격한 차이를 보였다.

Fig. 11은 α-Fe_2O_3/SnO_2계 박막 소자의 장기 안정성에 대한 그래프이다. 1,000 ppm의 LPG에 대하여 측정한 것으로, 저항을 측정하기 전 Fan으로 10초간 대류를 시킨 후 저항을 측정하였다. 그래프에서 나타내듯이 초기 0~125시간 사이에는 감도의 변화가 최대 20% 의 차이를 보였으나 150시간 이후로는 7~3 %로 비교적 안정한 감응도를 나타내었다.

4. 결 론

α-Fe_2O_3/SnO_2를 층상으로 가스센서를 제조하였다. Deposition Time을 변경하며 제작한 소자 중에 α-Fe_2O_3를 5 min, SnO_2를 8 min 동안 증착한 소자가 가장 우수한 특성을 나타내었다. 위의 조건으로 제작, 열처리된 소자의 감응도 측정은 농도영역 500 ppm~10,000 ppm에서 이루어졌다. H_2 가스에 대한 감응도는 62 %~76 %로 측정된 가스들 중에서 가장 우수한 감응도를 보였고, CH_4가스는 16 %~58 %, LPG가스는 8 %~37 %를 나타내었다.

이로서 α-Fe_2O_3/SnO_2를 층상화 하여 열처리 한 가스센서소자는 가연성가스에 대한 감지능 측정결과 $H_2 > CH_4 >$ LPG 순서로 선택의 우수성을 보였다. 또한 제작된 소자의 감응도 변화율은 고농도 영역 보다는 저 농도 영역(500 ppm~1,000 ppm)에서 50 % 정도의 우수한 감응 특성을 나타내었고, 작동온도도 175°C로 기존의 소자들보다 낮은 온도에서 최적으로 작동하였다. 또한 500°C에서 2시간 동

안 열처리한 소자는 안 한 소자보다 10 % 정도의 향상된 감응 특성을 나타내었다. 장기 안정성 측정도 LPG 1,000 ppm에 대하여 수행되었으며, 감응도가 약 30 %에 수렴하여 일정시간이 지날 수 록 안정됨을 보였다.

참 고 문 헌

[1] 김영해, 가스센서와 그 응용, 기전연구사 (1992) pp. 137-139.
[2] R. Lalauze and C. Pijolat, Sensors and Actuators, B 5 (1985) 55.
[3] C. Cantalini, H.T Sun, M. Faccio, G. Ferri and M. Pelino, Sensors and Actuators, B 24-25 (1995) 673.
[4] S. Banno, N. Imanaka and G. Adachi, Sensors and Actuators, B 24-25 (1995) 619.
[5] FJ. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, M.C. Horrillo, I. Sayago and J.M. Getino, Sensors and Actuators, B 15-16 (1993) 354.
[6] A.A. Vasiliev and M.A. Polykarpov, Sensors and Actuators, B 7 (1992) 626.
[7] C.C. Chai, J. Peng and B.P. Yan, Sensors and Actuators, B 34 (1995) 412.
[8] I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares, J.I. Robla, M.C. Horrillo, J. Getino, J. Rino and J.A. Agapito, Sensors and Actuators, B 26-27 (1995) 19.
[9] C.F. Schaus, W.J. Schaff and J.R. Shealy, J. Cryst. Growth 77 (1986) 360.
[10] T. Suzuki, T. Yamazaki and M. Azumaya, J. Cera. Soc. Jpn. 97 (1989) 1263.
[11] K. Hara and N. Nishida, Sensors and Actuators, B 20 (1994) 181.
[12] V.V. Malyshev, A.V. Eryshkin, E.A. Koltypin, A.E. Varfolomeev and A.A. Vasiliev, Sensors and Actuators, B 18-19 (1994) 434.
[13] M. Kanamori, Y. Okamato, Y. Ohta and Y. Takahashi, J. Cera. Soc. Jpn. 103 (1995) 113.