

박막형 MoO₃ 가스센서의 가스 감지 특성 및 첨가물의 영향

Gas Sensing Characteristics and Doping Effect of MoO₃ Thin Films Sensor

황종택*, 장건익*, 윤대호**

(Jong-Taek Hwang*, Gun-Eik Jang*, and Dae-Ho Yoon**)

Abstract

MoO₃ thin films were deposited on electrode of alumina substrates in O₂ atmosphere by RF reactive sputtering using molybdenum metal target. The deposition was performed at 300 °C with 350 W of a forward power in an Ar-O₂ atmosphere. The working pressure was maintained at 3×10⁻² torr and all deposited films were annealed at 500 °C for 5 hours. The surface morphology of films was observed by using a SEM and crystalline phases were analyzed by using a XRD. To investigate gas sensing characteristics of the doped MoO₃ thin film, Co, Ni and Pt were used as dopants. The sensing properties were investigated in term of gas concentration under exposure of reducing gases such as H₂, NH₃ and CO at optimum working temperature. Co-doped MoO₃ thin film shows the maximum 46.8 % of sensitivity in NH₃ and Ni-doped MoO₃ thin film exhibits 49.7 % of sensitivity in H₂.

Key Words : MoO₃, Gas sensor, Reducing gases, Sensitivity, Dopant

1. 서론

최근 첨단기술의 급속한 발전에 따라 각종 산업 기술 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 제조 방법은 크게, 소결하여 제조하는 벌크형(Bulk), silk screen printing법을 이용하여 제조하는 후막형, PVD 또는 CVD법을 이용하여 제조하는 박막형으로 구별된다. 현재 가연성 가스 누출 감지에 주로 사용되는 방식은 반도체 방식으로, 특히 저농도의

가스감지에 유효하고, 가스의 선택성이 있으며, 간단한 회로경보장치를 만들 수 있고 값이 저렴하다는 등의 장점이 있다. 반도체식 가스센서는 소자를 일정온도를 가열하여 이용하는 경우가 많으므로 공기 중에서도 고온에서 안정한 산화물 반도체가 주로 이용되고 있다. 가스감지소자로서 현재 광범위하게 연구되고 있는 반도체식 금속 산화물 계는 ZnO, SnO₂ [1-6]로 감지 특성면에서 우수하게 평가되고 있지만 비싼 귀금속 촉매를 필요로 하거나, 화학적 안정성면에서 문제가 있다. 장시간에 걸쳐 감도와 선택성이 우수한 새로운 가스 감지 물질에 대한 연구에 관심이 쏠리면서 MoO₃에 대한 연구가 시작되었다[7-9]. Ferroni 연구팀[8]은 MoO₃에 관한 CO 가스에 관한 선택성 여부를, Raju 연구팀[9]은 NH₃ 센서로의 적용 가능성을 연구하였다. MoO₃는 산소결핍형의 n형 반도체로서 band gap 에너지가 3.2 eV이고 상온에서 약 10¹⁰ Ω-cm의 전기 저항값을 갖는다[10].

본 연구에서는 RF reactive sputtering법을 이용하여 MoO₃ 박막과 Co, Ni, Pt의 촉매를 첨가한 MoO₃ 박막을 제조, 환원성 가스인 H₂, NH₃, CO에 대한 가스감도를 체계적으로 조사하고자 하였다.

* : 충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48번지,
Fax: 043-274-8925
Corresponding Author : gejang@trut.chungbuk.ac.kr)
** : 성균관대학교 금속재료공학부
2002년 12월 2일 접수, 2003년 1월 28일 1차 심사완료,
2003년 4월 29일 2차 심사완료, 2003년 5월 15일 최종심사완료

2. 실험

2.1 박막 센서 제조

본 실험에서 사용한 RF sputtering 장치 개략도를 그림 1에 나타냈다. 0.7mm의 두께를 갖는 Al₂O₃ 기판의 상부와 하부에 screen printing법을 이용하여 각각 전극(Pd-Ag paste)과 히터(RuO₂ paste)를 제조한 후, 전극은 870 °C에서 10분간, 히터는 950 °C에서 10분간 소성하였다. Mo 금속 타겟(99.9 %)을 사용하여 Ar : O₂ = 8 : 2의 분위기에서 MoO₃를 증착한 후, 500°C에서 5시간동안 열처리하였다. Base pressure는 5×10⁻⁵ torr, working pressure는 3×10⁻² torr로 유지하였다. 증착시 RF 인가 power는 350 W, 증착 온도는 300°C, 기판과 타겟의 거리는 6 cm였다. Co, Ni, Pt를 첨가물로서 MoO₃와 동일한 조건하에서 증착한 후, 열처리하였다. 열처리한 박막은 전극과 히터에 Ø75 μm Pt wire를 연결하여 SUS로 제작된 몰드 내의 sus-pin위에 납땀하여 완성시켰다. 그림 2는 증착과 welding공정을 거친 MoO₃ 센서의 단면도이다.

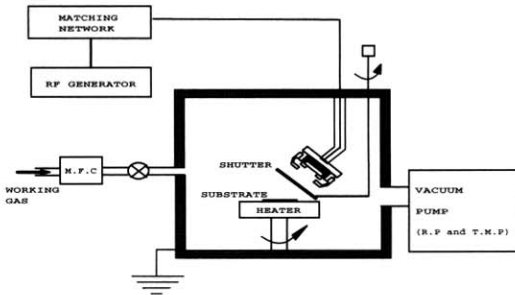


그림 1. RF 스퍼터링 장치의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of the RF sputtering system.

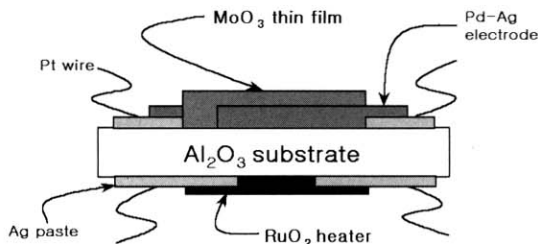


그림 2. MoO₃ 센서의 단면도.
Fig. 2. Cross sectional view of MoO₃ sensor.

2.2 가스감지특성 측정

가스 감도를 측정하기 위해 10 ℓ용량의 test box를 제작하여 가스가 외부와 차단되도록 완전히 밀폐하였다. 감지대상 가스인 H₂, NH₃, CO를 주사기를 이용하여 1000~4000 ppm까지 정량적으로 주입하였고, 히터 양단에 DC 전압을 인가하여 센서의 작동온도를 조절한 후에 전극에 Multimeter를 연결하여 노출가스 양에 따른 저항값을 측정하였다. 본 연구에서는 센서 감지물질의 가스농도에 따른 저항의 변화량으로 나타내었다. 즉, 센서저항은 가스 유무에 따라 R_{air}와 R_{gas}로 표현되고, 감도 (Sensitivity)는 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$S(\%) = \frac{(R_{air} - R_{gas})}{R_{air}} \times 100 \quad (1)$$

증착된 박막은 표면의 미세구조 관찰을 위하여 SEM을 사용하였으며, 결정상 분석을 위해서 XRD를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MoO₃ 박막의 기본 물성분석

그림 3과 4는 RF reactive sputtering법으로, RF power 350 W, 챔버 압력 30 mtorr, 기판온도 300 °C에서 5시간동안 증착한 후, 500°C에서 5시간동안 열처리한 MoO₃ 박막의 XRD와 SEM data이다.

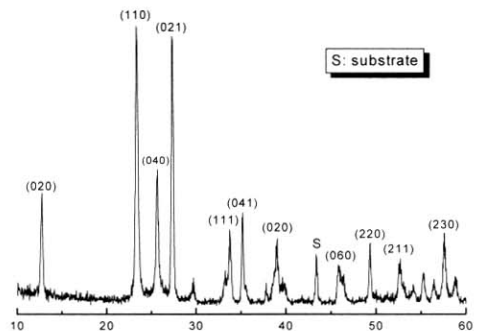


그림 3. MoO₃ 박막의 XRD data.
Fig. 3. XRD data of MoO₃ thin film.

Orthorhombic구조를 갖는 MoO₃는 (020), (040), (060)과 같은 (010)면의 배향성 피크가 크게 나타나지 않았으나, 2차상이 전혀 나타나지 않았고 특징적인 MoO₃상의 피크가 크게 나타난 것으로 볼 때 안정한 MoO₃ 결정이 성장되었다고 사려된다.

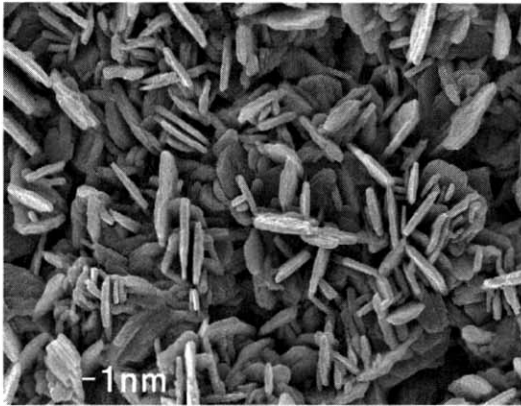


그림 4. MoO₃ 박막의 SEM 사진.

Fig. 4. SEM image of MoO₃ thin film. (×200).

MoO₃의 미세구조를 보면, 판상 형태의 입자들이 layer를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 크기가 대략 96~103 nm인 미세한 판상 입자들로 인해 센서로서 적합한 다공성 구조로 이루어져 있고 비표면적 또한 큰 값을 갖는다. 막두께는 약 1.8 μm 정도이다.

3.2 가스감지특성

그림 5는 기판의 온도에 따른 MoO₃ 박막의 저항값의 변화를 나타내고 있다.

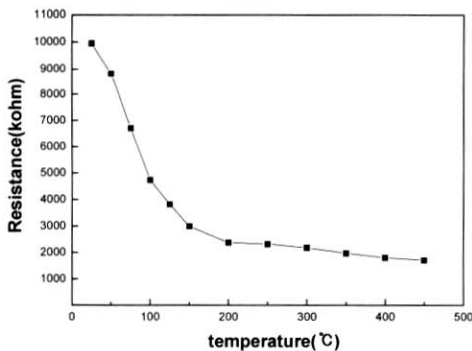


그림 5. 센서의 온도에 따른 MoO₃ 박막의 저항특성.

Fig. 5. Resistance characteristics of MoO₃ thin film depending temperature of sensor.

센서의 온도가 상승하면서 저항값이 급격히 감소하다가 200°C 부근에서부터 저항의 감소폭이 크게 둔

화되는 것을 알 수 있었다. 온도가 상승하면서 저항값이 감소하는 것을 볼 때 MoO₃가 NTC(Negative temperature coefficient)임을 확인할 수 있었다.

센서의 작동온도에 따른 MoO₃의 환원성 가스에 대한 감도를 알아보기 위해 200~400 °C의 온도 범위에서 H₂, NH₃, CO가스의 1000~4000 ppm에 대한 가스 감도를 측정해 보았다.

그림 6은 센서 온도 200°C에서 측정된 감지 그래프이다. H₂와 NH₃는 비슷한 경향을 보이며 4000ppm에서 35%의 낮은 감도를 보였고 CO가스에 대해서는 거의 감도 변화를 보이지 않았다.

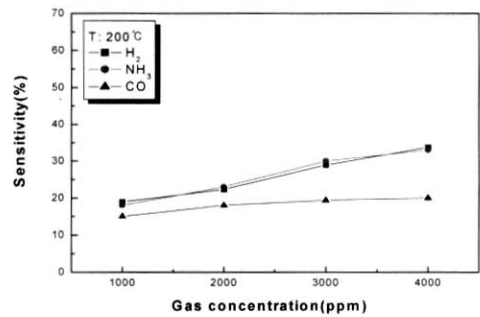


그림 6. 200°C에서 MoO₃ 박막센서의 가스 감도.

Fig. 6. The gas sensitivity of MoO₃ thin film sensor at 200°C.

그림 7은 300 °C에서 측정된 가스감도 그래프이다. NH₃는 농도에 비례하여 선형적인 증가를 보이고 있고 H₂의 경우, 3000 ppm이상의 농도에서 42 % 이상의 감도를 보였다.

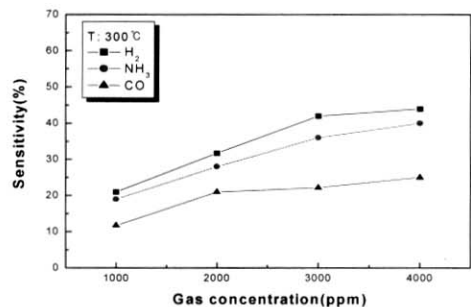


그림 7. 300 °C에서 MoO₃ 박막의 가스 감도.

Fig. 7. The gas sensitivity of MoO₃ thin film at 300 °C.

그림 8은 400 °C에서의 가스 감지를 나타낸 그래프이다. H₂의 경우 2000 ppm이상에서는 농도에 따른 감도의 증가량이 작아지고 4000 ppm에서 55 %의 감도를 보여주고 있다. NH₃는 농도가 증가함에 따라 감도값이 비교적 크게 증가하여 1000 ppm에서는 24 %, 4000 ppm에서는 51 %의 감도를 나타냈다. H₂가 감지도가 상대적으로 높은 이유는 표면에 흡착된 H₂이온의 탈착이 타 가스에 비해 히터의 온도 증가와 함께 쉽게 일어나면서 전도도가 빠르게 감소하고 역으로 다시 저항이 증가하는 것으로 판단된다.

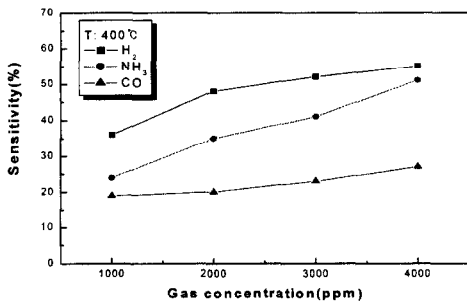


그림 8. 400 °C에서 MoO₃ 박막의 가스 감도.

Fig. 8. The gas sensitivity of MoO₃ thin film at 400 °C.

온도별 가스 감지특성을 비교해보면 300 °C와 400 °C에서의 가스 감도값이 큰 차이를 보이지 않았고 작동온도에 따른 소비전력을 고려한 결과, MoO₃ 가스 센서의 작동온도는 300 °C가 적합하다고 판단되어 금속촉매를 첨가한 시편의 가스감도는 300 °C에서 측정하였다. 첨가물이 MoO₃ 박막의 가스 감도에 미치는 영향을 알아보기 위해 Co, Ni, Pt와 같은 금속원소를 MoO₃ 박막 위에 첨가한 후, 500 °C에서 5시간동안 열처리 하였다.

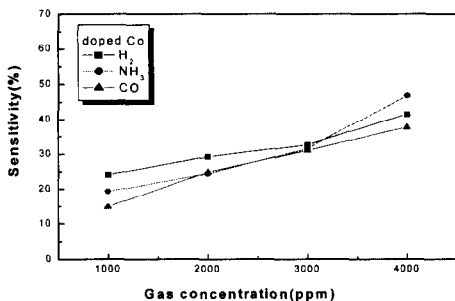


그림 9. Co를 첨가한 MoO₃ 박막의 가스 감도.

Fig. 9. The gas sensitivity of MoO₃ thin film doped Co.

그림 9는 Co를 첨가한 MoO₃ 박막의 가스 감도 그래프이다. 3000 ppm에서 세 피검 가스 모두 약 30 %의 비슷한 감도를 보였고, NH₃ 4000 ppm에서 45 %의 양호한 감도 특성을 나타냈다.

그림 10은 Ni를 첨가한 MoO₃ 박막의 가스 감도 그래프이다. H₂의 경우 3000 ppm 이상에서 40 %이상의 감도를 보였으며, NH₃의 농도에 비례하여 감도가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

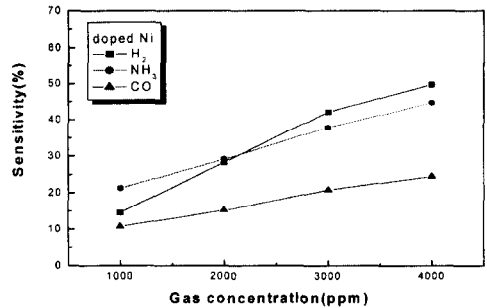


그림 10. Ni를 첨가한 MoO₃ 박막의 가스 감도.

Fig. 10. The gas sensitivity of MoO₃ thin film doped Ni.

그림 11은 Pt를 첨가한 MoO₃박막의 가스 감도 그래프이다. NH₃의 경우, 3000 ppm에서 41 %의 감도를 보였고, H₂의 경우에는 가스의 농도에 비례하여 감도가 증가하였으며, 4000 ppm에서 46 %의 감도를 나타냈다.

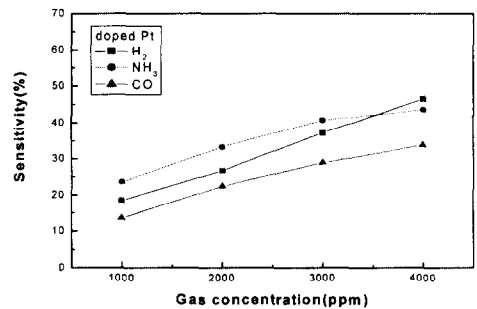


그림 11. Pt를 첨가한 MoO₃ 박막의 가스 감도.

Fig. 11. The gas sensitivity of MoO₃ thin film doped Pt.

순수한 MoO₃ 박막과 금속 원소를 첨가한 MoO₃ 박막의 가스 감도를 비교하고자 피검 가스별로 가스 감도를 분류하였다.

그림 12는 H₂에 대한 MoO₃ 박막의 가스 감도 그래프이다. Ni를 첨가한 박막의 경우, 2000 ppm에서 27.3 %, 3000 ppm에서 42.7 %, 4000 ppm에서 51.2 %로 가스 농도에 비례하여 감도가 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 순수한 박막은 2000 ppm과 3000 ppm에서 각각 32.7 %와 40.2 %로 가장 높은 감도를 보였다. 수소 가스에 대해서는 Ni를 첨가한 박막이 가장 우수한 감도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

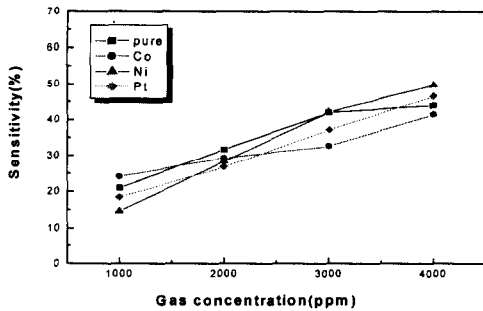


그림 12. H₂에 대한 첨가물별 MoO₃ 박막의 가스 감도.
Fig. 12. The gas sensitivity of MoO₃ thin film with different additives to H₂

그림 13은 NH₃에 대한 MoO₃ 박막의 가스 감도 그래프이다. Co를 첨가한 박막의 경우에는 2000 ppm과 3000 ppm에서는 각각 23.4 %, 32.7 %로 가장 낮은 감도를 보였지만 4000 ppm에서는 47.5 %로 감도가 크게 증가하면서 가장 우수한 감도를 나타내었다. 암모니아 가스에 대해서는 3000 ppm 이하에서는 Pt를 첨가한 박막이, 4000 ppm에서는 Co를 첨가한 박막이 가장 우수한 감도를 나타내었다.

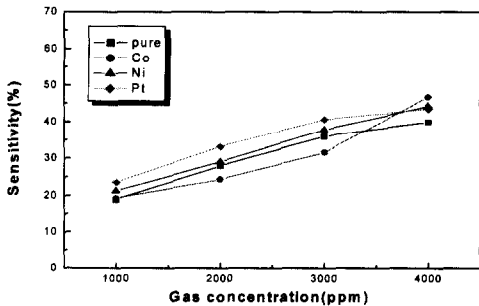


그림 13. NH₃에 대한 첨가물별 MoO₃ 박막의 가스 감도.
Fig. 13. The gas sensitivity of MoO₃ thin film with different additives to NH₃.

그림 14는 CO에 대한 첨가물별 MoO₃ 박막의 가스 감도 그래프이다. Ni를 첨가한 박막이 감도는 3000 ppm에서 32.4 %, 4000 ppm에서 39.7 %로 가장 높게 나타났고, Pt를 첨가한 박막은 2000 ppm에서 23.2 %, 3000 ppm에서 29.6 %로 가스 농도에 비례하여 감도가 증가하면서 Ni를 첨가한 박막 다음으로 우수한 감도를 보이고 있다. Co를 첨가한 박막의 경우에는 3000 ppm에서 20.8 %, 4000 ppm에서 21.7 %로 낮은 감도를 보이면서 순수한 박막과 비슷한 경향을 나타내고 있다.

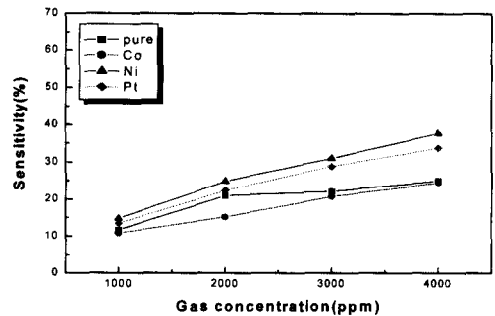


그림 14. CO에 대한 첨가물별 MoO₃ 박막의 가스 감도.
Fig. 14. The gas sensitivity of MoO₃ thin film with different additives to CO.

본 연구를 통하여 촉매로 사용된 Co, Ni, Pt 첨가물은 가스와의 흡탈착 시 MoO₃ 표면의 촉매로 작용하여 환원가스와 결합에너지, 피검가스의 이온화에너지에 많은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 RF reactive sputtering법을 이용하여 순수한 MoO₃ 박막과 금속 원소를 첨가한 MoO₃ 박막을 제조하여 박막의 기본 물성 및 환원성 가스인 H₂, NH₃, CO에 대한 가스감도를 알아보 고자 하였다. 주된 연구 결과는 다음과 같다.

1. XRD 분석 결과, 2차상은 나타나지 않았고 (110)과 (021) MoO₃ 상의 피크가 크게 나타난 것으로 미루어 비교적 안정한 MoO₃ 결정이 성장하였다고 생각되며, 미세구조를 볼 때, 96~103 nm의 크기를 갖는 판상형 입자들로 이루어져 있어 비표면적이 큰 다공성 재료로서 가스센서의 응용에 적합하다고 사려된다.

2. 순수한 MoO_3 박막 센서의 경우, 작동온도 300 °C에서는 H_2 3000 ppm 이상에서 45 %이상의 감도를 보였으며, 400 °C에서는 H_2 2000 ppm 이상에서 47 % 이상의 감도를 나타냈다.

3. MoO_3 박막 위에 Co, Ni, Pt를 첨가하여 가스 감도를 측정된 결과, Co를 첨가한 시편은 NH_3 4000 ppm에서 45 %의 양호한 감도를 보였고 Ni를 첨가한 시편은 H_2 의 경우 3000 ppm 이상에서 40 %이상의 감도를 나타냈으며 Pt의 경우에는 NH_3 3000 ppm에서 41 %를 보였고 H_2 의 가스 농도에 비례하여 감도가 증가하였고 4000 ppm에서 46 %의 감도를 나타냈다.

4. 피검 가스별로 가스 감도를 분류한 결과를 보면, H_2 에 대해 4000 ppm에서 51.2 %의 가장 우수한 감도를 보였고 NH_3 의 경우, 3000 ppm 이하에서는 Pt를 첨가한 시편이 가장 우수한 감도를 보였지만 4000 ppm에서는 Co를 첨가한 시편이 47.5 %의 가장 높은 감도를 나타냈다. CO에 대해서는 비교적 감도가 낮게 나타났고 Ni를 첨가한 시편이 모든 농도에서 상대적으로 가장 높은 감도를 보였다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 과학기술부에서 시행한 국제공동연구사업(과제번호 : M10105000039-01H0200-12412)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 홍영호, 강봉휘, 이덕동, "결정성장 억제제를 첨가한 SnO_2 미세입자의 메탄가스 감지효과", 전기전자재료학회논문지, 9권, 1호, p. 38, 1996.
- [2] 전석택, 최우성, "ZnO와 ZnO - CuO 후막의 일산화탄소 감응특성", 전기전자재료학회논문지, 9권, 8호, p. 819, 1996.
- [3] 최우성, 김태원, 정승우, " SnO_2 의 가스 감응 특성에 미치는 첨가물 SiO_2 의 영향", 전기전자재료학회논문지, 11권, 4호, p. 288, 1998.
- [4] D. D. Lee and D. H. Choi, "Thick film carbon gas sensors", Sensors and Actuators, B1, p. 231, 1990.
- [5] J. Peng and C. C. Chai, "A study of the sensing characteristics of Fe_2O_3 gas-sensing thin film", Sensors and Actuators B, Vol. 13-14, p. 591, 1993.
- [6] M. Natsuoka, Y. Nakatani, and H. Ohidom " $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Ceramic gas sensor", Matsushita National Tech. Report No. 24, p. 461, 1978.
- [7] G. Sberveglieri, "Recent development in semiconducting thin-film gas sensors", Sensors and Actuators, B23, p. 103, 1995.
- [8] M.Ferroni, V. Guiidi, and G. Martinelli, "Characterization of a molybdenum oxide sputtered thin film as a gas sensor" Thin Solid Film 307, p. 148, 1997.
- [9] A. Raju and C. Rao, " $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ and Bi_2MoO_6 sensors", Sensors and Actuators B21, p. 23, 1994.
- [10] J. W. Rabalais and R. J. Colton, "Trapped electrons in substoichiometric MoO_3 Observed by X-ray electron spectroscopy", Chem. Physics. Lett., 29, p. 131, 1974.