

MoO₃ 박막센서 제조 및 가스감지특성

Fabrication and Gas Sensing Characteristics of MoO₃ Thin Film Sensor

황종택, 장건익

(Jong-Taek Hwang, Gun-Eik Jang)

Abstract

MoO₃ thin films were deposited on electrode and heater screen-printed alumina substrates in O₂ atmosphere by RF reactive sputtering. The deposition was performed at 300°C with 350W of a forward power in an Ar-O₂ atmosphere. The working pressure was maintained at 3×10^{-2} mtorr 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 XRD. The sensing properties were investigated in term of gas concentration under exposure of reducing gases such as H₂, NH₃ and CO.

Key Words : MoO₃, gas sensor, reducing gases, sensitivity

1. 서론

최근 첨단기술의 급속한 발전에 따라 각종 산업 기술 분야에서부터 차량 및 주거환경, 환경오염, 제철장비에 이르기까지 우수한 감지특성을 지닌 가스 감지소자가 절실히 필요하게 되었다. 가스 감지소자는 LPG용 가스센서의 실용화이래 중요성이 인식되었고, 감지하고자 하는 가스도 LPG, LNG, O₂, CO, CO₂, NO_x, NH₃ 등 다양하다. 가스센서의 제조방법은 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 일정한온도를 가열하여 이용하는 경우가 많으므로 공기 중에서도 고온에서 안정한 산화물 반도체가 주로 이용되고 있다. 가스감지소자로서 현재 광범위하게 연구되고 있는 반도체식 금속 산화물 계는 ZnO, SnO₂[1-3]로 감지특성면에서 우수하게 평가되고 있지만 비싼 귀금속 촉매를 필요로 하거나, 화학적 안정성면에서 문제가 있다. 지난 10여년 동안 장시간에 걸쳐 감도와 선택성이 우수한 새로운 가스 감지 물질에 대한 연구에 관심이 쏠리게 되었고 이러한 움직임 속에 MoO₃에 대한 연구가 이루어지기 시작하였다[4].

MoO₃는 산소결핍형의 n형 반도체로서 band gap 에너지가 3.2eV이고 상온에서 약 10¹⁰ Ω-cm의 전기저항값을 갖는다. MoO₃는 orthorhombic 결정의 층상구조를 갖는다[5].

본 연구에서는 RF reactive sputtering법을 이용하여 MoO₃ 박막을 제조, 박막의 기본 물성 및 환원성 가스인 H₂, NH₃, CO에 대한 가스감도를 알아보고자 하였다.

충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48번지)
Fax: 043-274-8925
E-mail: gejang@trut.chungbuk.ac.kr

2. 실험

2.1 박막 센서 제조

본 실험에서 사용한 RF sputtering 장치개략도를 그림 1에 나타냈다.

그림 2와 같이 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 5×10⁻⁵mtorr, working pressure는 3×10⁻²mtorr로 유지하였다. 증착시 RF 인가 power는 350W, 증착온도는 300°C, 기판과 타겟의 거리는 6cm였다. 열처리한 박막은 전극과 히터에 Ø75µm Pt wire를 연결하여 스테인레스로 제작된 몰드내의 sus-pin위에 납땜하여 완성시켰다.

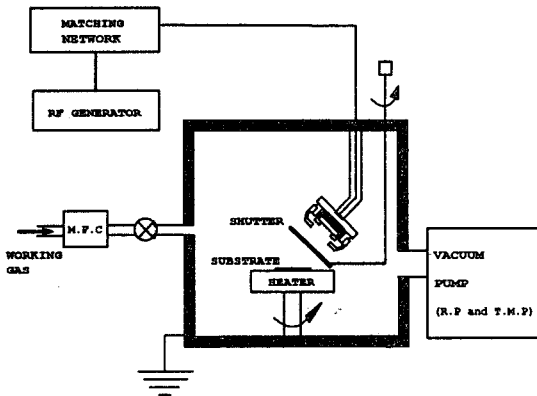


그림 1. RF 스퍼터링 장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of the RF sputtering system.



Front side (Electrode) Back side (Heater)

그림 2. 전극과 히터의 패턴.

Fig. 2. Patterns of electrode and heater

2.2 가스감지특성 측정

가스 감도를 측정하기 위해 10 l 용량의 test box를 제작하여 가스가 외부와 차단되도록 완전히 밀폐하였다. 감지대상 가스인 H₂, NH₃, CO를 주사기를 이용하여 1000~4000ppm까지 정량적으로 주입하였다. 내부에 가스가 균일하게 분포되도록 소형 fan을 부착하였으며, 히터 양단에 DC 전압을 인가하여 센서의 작동온도를 조절한 후에 전극에 Multimeter를 연결하여 노출가스 양에 따른 저항값을 측정하였다. 그림 3은 가스 감도 측정 장치에 보여주고 있다.

본 연구에서는 센서 감지물질의 가스농도에 따른 저항의 변화량으로 나타내었다. 즉, 센서저항은 가스 유무에 따라 R_{air}와 R_{gas}로 표현되고, 감도 (Sensitivity)는

$$S(\%) = \frac{(R_{air} - R_{gas})}{R_{air}} \times 100 \text{ 로 계산하였다.}$$

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

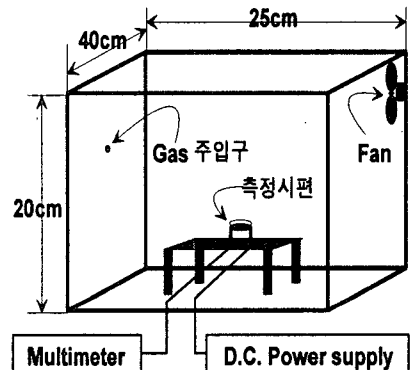


그림 3. 가스 감도 측정 장치의 모식도.

Fig. 3. Schematic diagram of the apparatus for measurement of gas sensing properties.

3. 결과 및 고찰

3.1 MoO₃ 박막의 기본 물성분석

그림 4와 5는 RF reactive sputtering법으로 제조한 MoO₃ 박막의 XRD와 SEM data를 보여주고 있다.

Orthorhombic구조를 갖는 MoO₃는 (020), (040), (060)과 같은 (010)면의 배향성 피크가 크게 나타나지 않았으나, 2차상이 전혀 나타나지 않았고 특

정적인 MoO_3 상의 피크가 크게 나타난 것으로 볼 때 안정한 MoO_3 결정이 성장되었다고 사려된다.

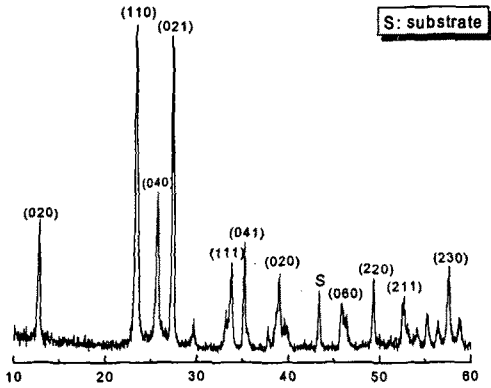


그림 4. MoO_3 박막의 XRD data
Fig. 4. XRD pattern of MoO_3 thin film

MoO_3 의 미세구조를 보면, 판상형태의 입자들이 layer를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 크기가 대략 96~103nm인 미세한 판상 입자들로 인해 센서로서 적합한 다공성 구조로 이루어져 있고 비표면적 또한 큰 값을 갖는다. 막두께는 약 $1.8\mu\text{m}$ 정도이다.

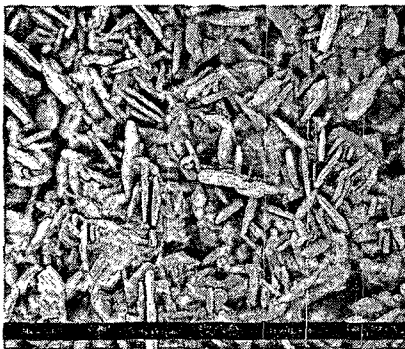


그림 5. MoO_3 박막 표면의 SEM 사진
Fig. 5. SEM micrograph of MoO_3 thin film surface.

3.2 가스감지특성

그림 6은 기판의 온도에 따른 MoO_3 박막의 저항값의 변화를 나타내고 있다.

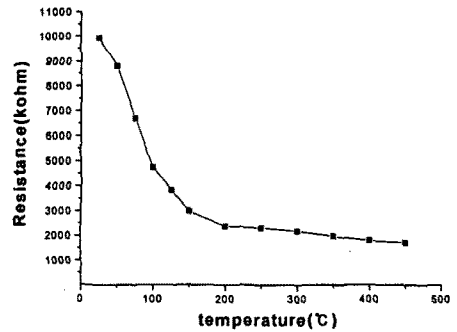


그림 6. 센서의 온도에 따른 MoO_3 박막의 저항특성
Fig. 6. Resistance characteristics of MoO_3 thin film depending temperature of sensor

센서의 온도가 상승하면서 저항값이 급격히 감소하다가 200°C부근에서 일정한 저항값을 유지하는 것을 알 수 있었다. 온도가 상승하면서 저항값이 감소하는 것을 통해 MoO_3 가 NTC(Negative temperature coefficient)임을 확인할 수 있었다.

센서의 온도에 따른 MoO_3 의 환원성 가스에 대한 감도를 알아보기 위해 200, 300, 400°C에서 H_2 , NH_3 , CO 가스의 1000~4000ppm에 대한 가스 감도를 측정해 보았다.

그림 7은 센서 온도 200°C에서 측정된 감지 그래프이다. H_2 와 NH_3 는 비슷한 경향을 보이며 4000ppm에서 35%의 낮은 감도를 보였다. 하지만 CO 에 대해서는 농도에 상관없이 거의 이렇다할 변화를 보이지 않았다.

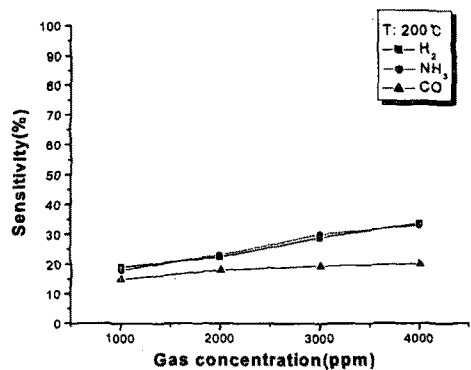


그림 7. 200°C에서 MoO_3 박막센서의 가스 감도
Fig. 7. The gas sensitivity of MoO_3 thin film sensor at 200°C

그림 8은 300°C에서 측정된 가스감도 그래프이다. NH₃는 농도에 비례하여 선형적인 증가를 보이고 있고 H₂의 경우, 3000ppm이상의 농도에서 42%이상의 감도를 보였다.

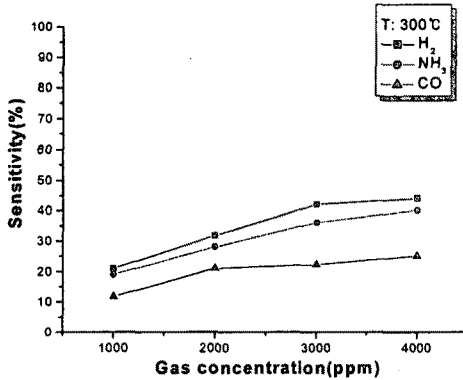


그림 8. 300°C에서 MoO₃ 박막센서의 가스 감도
Fig. 8. The gas sensitivity of MoO₃ thin film sensor at 300°C

그림 9는 400°C에서의 가스 감지를 나타낸 그래프이다. H₂의 경우 2000ppm이상에서는 농도에 따른 감도의 증가량이 작아지고 4000ppm에서 55%의 감도를 보여주고 있다. NH₃는 농도가 증가함에 따라 감도값이 비교적 크게 증가하여 1000ppm에서는 24%, 4000ppm에서는 51%의 감도를 나타냈다.

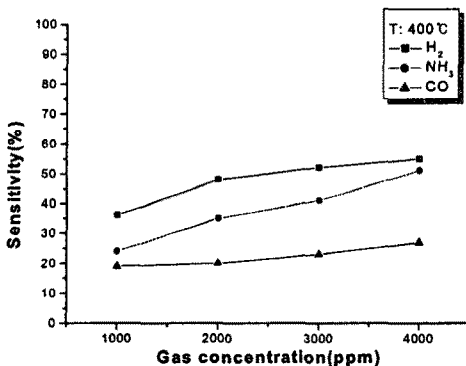


그림 9. 400°C에서 MoO₃ 박막센서의 가스 감도
Fig. 9. The gas sensitivity of MoO₃ thin film sensor at 400°C

4. 결론

본 연구에서는 RF reactive sputtering법을 이용하여 MoO₃ 박막을 제조, 박막의 기본 물성 및 환원성 가스인 H₂, NH₃, CO에 대한 가스감도를 알아보고자 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 생각된다.

2. MoO₃는 96~103μm의 크기를 갖는 판상형 입자들로 이루어져 있어 비표면적이 큰 다공성 재료로서 가스센서의 응용에 적합하다고 사려된다.

3. MoO₃는 온도가 증가하면 저항값이 감소하는 NTC(Negative temperature coefficient)임을 확인할 수 있었다.

4. MoO₃센서는 300°C이상의 작동온도에서 4000ppm H₂에 대해 44%이상의 감도를 보였다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 과학기술부에서 시행한 국제공동 연구사업(과제번호 MI0105000039-01HD200-12412)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] G. Sbervegli, S. Groppelli and P. Nelli, "Highly sensitive and selective NO_x and NO₂ sensor based on Cd-doped SnO₂ thin films", Sensors and Actuators, B 4, p.457, 1991.
- [2] G. Behr and W. Fliegel, "Electrical properties and improvement of the gas sensitivity in multiple-doped SnO₂", Sensors and Actuators, B 26-27, p.33, 1995.
- [3] Y. Nakamura et. al., "Selective Co Gas Sensing Mechanism with CuO/ZnO heterocontact", J. Electrochem., Soc., Vol. 137, No. 3, P.190, 1990.
- [4] G. Sberveglieri, "Recent development in semiconducting thin-film gas sensors", Sens. Actuators, B 23, p.103-109, 1995.
- [5] J.W. Rabalais and R.J. Colton, "Trapped electrons in substoichiometric MoO₃ Observed by X-ray electron spectroscopy", Chem. Physics. Lett. 29, p.131-133, 1974.