

# RF magnetron sputtering법으로 제조한 MoO<sub>3</sub>박막의 가스 감지 특성 및 첨가물의 영향

황중택, 장건익  
충북대학교

## Gas Sensing Characteristics and Doping Effect of MoO<sub>3</sub> Thin Films prepared by RF magnetron sputtering

Jong-Taek Hwang, Gun-Eik Jang  
Chungbuk national University

### Abstract

MoO<sub>3</sub> thin films were deposited on electrode and heater screen-printed alumina substrates in O<sub>2</sub> atmosphere by RF reactive sputtering using Molybdenum metal target. The deposition was performed at 300°C with 350W of a forward power in an Ar-O<sub>2</sub> atmosphere. The working pressure was maintained at  $3 \times 10^{-2}$ mtorr and all deposited films were annealed at 500°C for 5hours. To investigate gas sensing characteristics of the addition doped MoO<sub>3</sub> thin film, Co, Ni and Pt were used as adding dopants. The sensing properties were investigated in term of gas concentration under exposure of reducing gases such as H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and CO at optimum working temperature. Co-doped MoO<sub>3</sub> thin film shows the maximum 46.8% of sensitivity in NH<sub>3</sub> and Ni-doped MoO<sub>3</sub> thin film exhibits 49.7% of sensitivity in H<sub>2</sub>.

**Key Words** : MoO<sub>3</sub>, gas sensor, reducing gases, sensitivity, dopant

### 1. 서 론

최근 고도의 산업화와 더불어 열효율이 좋고 깨끗한 가스연료의 사용이 급증되고 있는 추세이다. 그러나 환원성 가스연료는 노출 시 인체에 해롭거나 폭발의 위험성을 가지고 있어 이들 가스를 검출할 수 있는 고감도 가스센서가 절실히 요구되고 있다. 가스센서로서 응용되는 물질 중 산화물은 고온에서도 안정하고 감도가 우수하여 많은 연구가 진행 중에 있다[1-3]. 지난 10여년 동안 장시간에 걸쳐 감도와 선택성이 우수한 새로운 가스 감지 물질에 대한 연구에 관심이 쏠리게 되었고 이러한 움직임 속에 MoO<sub>3</sub>에 대한 연구가 이루어지기 시작하였다[4].

MoO<sub>3</sub>는 산소결핍형의 n형 반도체로서 band gap 에너지가 3.2eV이고 상온에서 약  $10^{10}$  Ω-cm의 전기 저항값을 갖는다. 또한, MoO<sub>3</sub>는 orthorhombic 결정의 층상구조를 갖는다[5].

본 연구에서는 RF reactive sputtering법을 이용하여 MoO<sub>3</sub> 박막을 제조, 박막의 기본 물성 및 환원성 가스인 H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO에 대한 가스감도를 알아 보고자 하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 박막 센서 제조

본 실험에서 사용한 RF sputtering 장치 개략도

를 그림 1에 나타냈다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판의 상부와 하부에 screen printing법을 이용하여 각각 전극(Pd-Ag paste)과 히터(RuO<sub>2</sub> paste)를 제조한 후, 전극은 870°C에서 10분간, 히터는 950°C에서 10분간 소성하였다. Mo 금속 타겟(99.9%)을 사용하여 Ar:O<sub>2</sub> = 8:2의 분위기에서 MoO<sub>3</sub>를 증착한 후, 500°C에서 5시간동안 열처리하였다. Base pressure는 5×10<sup>-5</sup>mtorr, working pressure는 3×10<sup>-2</sup>mtorr로 유지하였다. 증착시 RF 인가 power는 350W, 증착온도는 300°C, 기판과 타겟의 거리는 6cm였다. MoO<sub>3</sub> 박막과 같은 증착 조건에서 Co, Ni, Pt를 첨가물로서 증착하였다. 열처리한 박막은 전극과 히터에 Ø75µm Pt wire를 연결하여 스테인레스로 제작된 몰드내의 sus-pin위에 납땜하여 완성시켰다. 그림 2는 증착과 welding공정을 거친 MoO<sub>3</sub> 센서의 단면도이다.

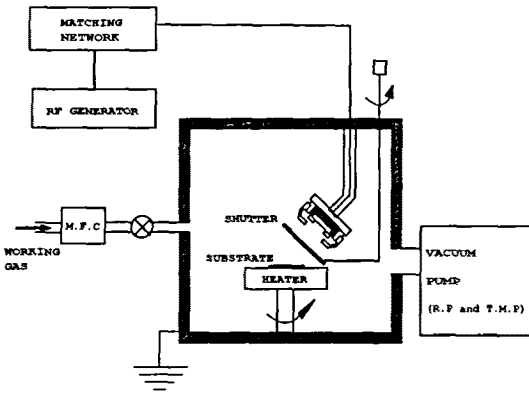


그림 1. RF 스퍼터링 장비의 개략도.

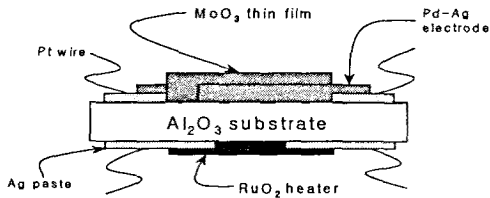


그림 2. MoO<sub>3</sub> 센서의 단면도

## 2.2 가스감지특성 측정

가스 감도를 측정하기 위해 10 l 용량의 test box를 제작하여 가스가 외부와 차단되도록 완전히 밀폐하였다. 감지대상 가스인 H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO를 주사기

를 이용하여 1000~4000ppm까지 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<sub>air</sub>와 R<sub>gas</sub>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.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 MoO<sub>3</sub> 박막의 기본 물성분석

그림 3은 RF reactive sputtering법으로, RF power 350W, 챔버 압력 30mtorr, 기판온도 300°C에서 5시간동안 증착한 후, 500°C에서 5시간동안 열처리한 MoO<sub>3</sub> 박막의 XRD와 SEM data이다.

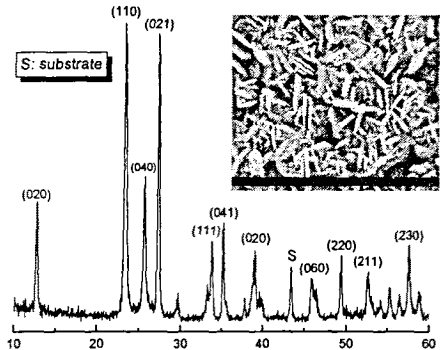


그림 3. MoO<sub>3</sub> 박막의 XRD data와 SEM

Orthorhombic구조를 갖는 MoO<sub>3</sub>는 (020), (040), (060)과 같은 (010)면의 배향성 피크가 크게 나타나지 않았으나, 2차상이 전혀 나타나지 않았고 특징적인 MoO<sub>3</sub>상의 피크가 크게 나타난 것으로 볼 때 안정한 MoO<sub>3</sub> 결정이 성장되었다고 사려된다.

MoO<sub>3</sub>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 비표

면적 또한 큰 값을 갖는다. 막두께는 약  $1.8\mu\text{m}$  정도이다.

### 3.2 가스감지특성

센서의 온도에 따른  $\text{MoO}_3$ 의 환원성 가스에 대한 감도를 알아보기 위해  $300^\circ\text{C}$ 와  $400^\circ\text{C}$ 에서  $\text{H}_2$ ,  $\text{HH}_3$ ,  $\text{CO}$ 가스의  $1000\sim 4000\text{ppm}$ 에 대한 가스 감도를 측정해 보았다. 그림 4는  $300^\circ\text{C}$ 에서 측정한 가스감도 그래프이다.  $\text{NH}_3$ 는 농도에 비례하여 선형적인 증가를 보이고 있고  $\text{H}_2$ 의 경우,  $3000\text{ppm}$ 이상의 농도에서  $42\%$ 이상의 감도를 보였다.

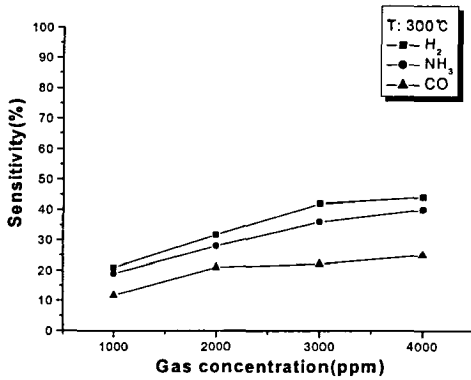


그림 4.  $300^\circ\text{C}$ 에서  $\text{MoO}_3$  박막센서의 가스 감도

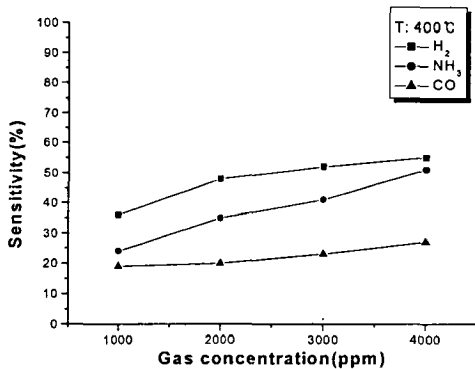


그림 5.  $400^\circ\text{C}$ 에서  $\text{MoO}_3$  박막센서의 가스 감도

그림 5는  $400^\circ\text{C}$ 에서의 가스 감지를 나타낸 그래프이다.  $\text{H}_2$ 의 경우  $2000\text{ppm}$ 이상에서는 농도에 따른

감도의 증가량이 작아지고  $4000\text{ppm}$ 에서  $55\%$ 의 감도를 보여주고 있다.  $\text{NH}_3$ 는 농도가 증가함에 따라 감도값이 비교적 크게 증가하여  $1000\text{ppm}$ 에서는  $24\%$ ,  $4000\text{ppm}$ 에서는  $51\%$ 의 감도를 나타냈다.

첨가물이  $\text{MoO}_3$  박막의 가스 감도에 미치는 영향을 알아보기 위해  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ 와 같은 금속원소를  $\text{MoO}_3$  박막 위에 첨가한 후,  $300^\circ\text{C}$ 에서 가스 감도를 측정하였다. 그림 6은  $\text{Co}$ 를 첨가한  $\text{MoO}_3$  박막 센서의 가스 감도 그래프이다.  $3000\text{ppm}$ 에서 세 피검 가스 모두 약  $30\%$ 의 비슷한 감도를 보였고,  $\text{NH}_3$   $4000\text{ppm}$ 에서  $45\%$ 의 양호한 감도 특성을 나타냈다.

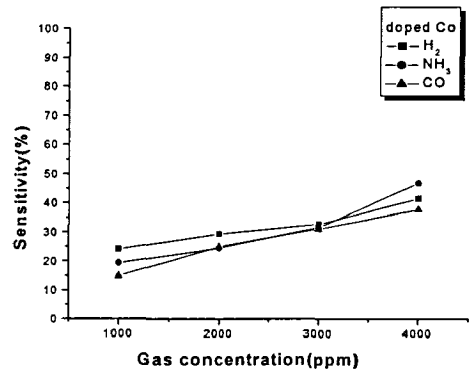


그림 6.  $\text{Co}$ 를 첨가한  $\text{MoO}_3$  박막 센서의 가스 감도 그래프

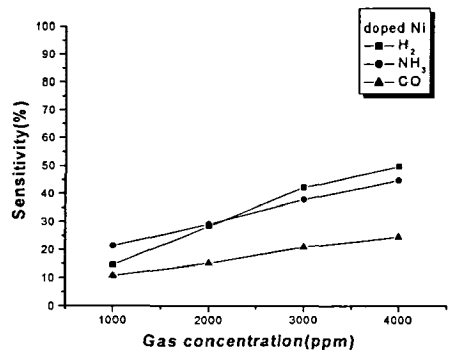


그림 7.  $\text{Ni}$ 를 첨가한  $\text{MoO}_3$  박막 센서의 가스 감도 그래프

그림 7은  $\text{Ni}$ 를 첨가한  $\text{MoO}_3$  박막 센서의 가스

감도 그래프이다. H<sub>2</sub>의 경우 3000ppm 이상에서 40% 이상의 감도를 보였으며, NH<sub>3</sub>의 농도에 비례하여 감도가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

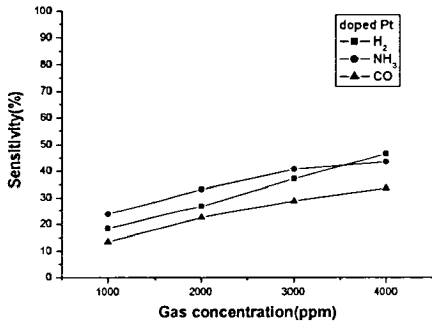


그림 8. Pt를 첨가한 MoO<sub>3</sub> 박막 센서의 가스 감도 그래프

그림 8은 Pt를 첨가한 MoO<sub>3</sub> 박막 센서의 가스 감도 그래프이다. NH<sub>3</sub>의 경우, 3000ppm에서 41%의 감도를 보였고, H<sub>2</sub>의 경우에는 가스의 농도에 비례하여 감도가 증가하였으며, 4000ppm에서 46%의 감도를 나타냈다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 RF reactive sputtering법을 이용하여 순수한 MoO<sub>3</sub> 박막과 금속 원소를 첨가한 MoO<sub>3</sub> 박막을 제조하여 박막의 기본 물성 및 환원성 가스인 H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO에 대한 가스감도를 알아보고자 하였다. 주된 연구 결과는 다음과 같다.

1. XRD 분석 결과, 2차상은 나타나지 않았고 (110)과 (021) MoO<sub>3</sub> 상의 피크가 크게 나타난 것으로 미루어 비교적 안정한 MoO<sub>3</sub> 결정이 성장하였다고 생각되며, 미세구조를 볼 때, 96~103nm의 크기를 갖는 판상형 입자들로 이루어져 있어 비표면적이 큰 다공성 재료로서 가스센서의 응용에 적합하다고 사려된다.

2. 순수한 MoO<sub>3</sub> 박막 센서의 경우, 작동온도 300°C에서는 H<sub>2</sub> 3000ppm 이상에서 45%이상의 감도를 보였으며, 400°C에서는 H<sub>2</sub> 2000ppm 이상에서 47%이상의 감도를 나타냈다. 소비전력을 감안할 때, 작동온도로는 300°C가 적합하다고 사려된다.

3. MoO<sub>3</sub> 박막 위에 Co, Ni, Pt를 첨가하여 가스 감도를 측정된 결과, Co를 첨가한 시편은 NH<sub>3</sub> 4000ppm에서 45%의 양호한 감도를 보였고 Ni를 첨가한 시편은 H<sub>2</sub>의 경우 3000ppm 이상에서 40%이상의 감도를 나타냈으며 Pt의 경우에는 NH<sub>3</sub> 3000ppm에서 41%를 보였고 H<sub>2</sub>의 가스 농도에 비례하여 감도가 증가하였고 4000ppm에서 46%의 감도를 나타냈다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년도 과학기술부에서 시행한 국제공동 연구사업(과제번호 M10105000039-01H1D200-12412)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

- [1] D.D. Lee and D.H. Choi, "Thick Film Carbon Gas Sensors", Sensors and Actuators, B1, p. 231-234, 1990.
- [2] J. Peng and C.C. Chai, "A Study of The Sensing Characteristics of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gas-sensing Thin Film", Sensors and Actuators B, Vol. 13-14, p. 591, 1993.
- [3] M. Natsuoka, Y. Nakatani and H. Ohidom "γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic gas sensor", Matsushita National Tech. Report No. 24, p. 461-473, 1978.
- [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 MoO<sub>3</sub> Observed by X-ray electron spectroscopy", Chem. Physics. Lett. 29, p.131-133, 1974.