

Pd 촉매의 부분 산화 조절을 이용한 SnO₂ 박막 센서의 CH₄ 감도 변화 연구

최원국, 조 정, 조준식, 송재훈, 정형진, 고석근

한국과학기술연구원, 박막기술연구센터, 서울시 성북구 하월곡동 39-1

The effect of initial Pd catalyst oxidation state on CH₄ sensitivity of SnO₂ thin film sensor

W. K. Choi, J. Cho, J. S. Cho, J.-H. Song, H.-J. Jung and S. K. Koh

Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Cheongryang P.O.Box 131, Seoul 130-650, Korea

(1999년 4월 6일 접수, 1999년 4월 27일 게재승인)

초 록 : 이온빔 보조 증착법을 이용하여 제작한 SnO₂ 박막을 기저 물질로한 가연성 센서에 catalyst로 ultra-thin Pd layer를 이온빔 스퍼터링으로 흡착시켰다. 가연성 기체의 센싱 메카니즘에서 Pd 촉매의 역할을 정확하게 조사하기 위해서 진공 및 공기 상에서 annealing 함으로서 Pd 촉매의 초기 산화 상태를 조절하였다. 촉매가 순수한 금속 Pd 클러스터 상태로 존재하는 SnO₂ 센서의 경우에는 PdO 클러스터가 있는 것에 비해 높은 감응성을 보였다. 이것은 PdO 클러스터가 표면 acceptor로 작용을 하는 것으로 생각되며 SnO₂로부터 Pd sub-channel을 통해 전자를 받아 센서의 감도를 낮추고 응답시간을 늦추는 것으로 생각된다.

Abstract : A flammable gas sensor based on the SnO₂ thin film deposited by the reactive ion assisted deposition was fabricated and ultra-thin Pd layer as catalyst was adsorbed at surface by ion beam sputtering. The initial oxidation states of Pd catalyst were controlled to investigate the role of Pd in the sensing process of inflammable gas sensor through annealing in air and vacuum respectively. The Pd catalyst existing in pure metallic state showed the sensitivity higher than that of PdO. The result might be closely related to the fact that PdO as a surface acceptor would receive electrons via Pd sub-channel from SnO₂, and thus which reduces the sensitivity and delay the response time.

1. 서 론

가연성 기체인 메탄(87.5%), 프로판(6%), 에탄(5.7%)등으로 구성되어 있는 액화 천연 가스(LNG)는 산업용 연료원 및 가정용 난방용 청정연료로 널리 사용되고 있다. 그러므로 특히 메탄과 같은 가연성 기체의 공기중 농도는 안전을 위해서 폭발 한계 농도 이하로 유지하는 것이 중요하다. 희귀 금속의 첨가가 안정성, 감도 및 선택성과 같은 센서의 특성의 증가에 큰 역할을 하는 것은 잘 알려진 사실이다.[1-2] Ag-SnO₂와 Pd-SnO₂ 센서는 H₂와 탄화수소 가스 검출용으로 가장 유망한 센서로서 광범위하게 연구되고 있다.[3-5] 촉매 화학에서 이들 첨가제는 Pd 촉매의 화학적 sen-

sitization에 비해 activator와 반도체 표면간의 전자 electronic sensitization을 통해 센서의 활성에 영향을 주는 것으로 일반적으로 알려져 있다.[6] Pd/PdO로 이루어진 Pd 클러스터는 공기 중에서 표면 acceptor 역할을 하는 Pd²⁺/Pd⁰ 산화환원 couple을 만들게 되고 SnO₂의 밴드는 양쪽의 Fermi 에너지가 정렬이 될 때까지 산화환원 포텐셜에서 고정된다. SnO₂의 Fermi 에너지는 Pd²⁺에서 Pd⁰로의 환원으로 인해 가연성 기체에서 금속 Pd⁰의 레벨에 일치될 때까지 위로 올라간다. 그리고 그러한 표면 일함수의 차이는 여러 사람에게 의해 관찰된 바 있다.[7-9] 최근에 800°C에서 소결된 Pd (1.5 wt %)가 함유된 SnO₂계 센서의 LPG에 대한 높은 감도를 보인 예가 보고 되었으며, 이것은 액화 석유 가스(LPG)에 노출하기 전

후에 PdO₂와 PdO가 PdO와 Pd로 환원됨으로 인한 저항의 차이로 부터 기인한 것으로 보고 되었다.[10] 이들은 가스 센싱에서 단지 SnO₂만이 전도도 변화를 일으키는 화학적인 것 보다는 전자적인 메카니즘이 훨씬 더 중요한 역할을 한다고 결론을 내었다. Pd 클러스터가 있는 SnO₂ 필름을 스퍼터링 법으로 제조한 경우 H₂나 CH₄를 함유하고 있는 공기 중에서 PdO 클러스터만 있는 것에 비해 상대적으로 전도도가 높은 신호를 보였다. 금속 Pd 클러스터의 강한 spillover 효과(화학적 sensitization)이 이러한 높은 감도 증가의 이유로 생각되어진다.[11]

회귀 금속의 첨가가 환원성 기체에 대한 감도를 증가시키는 것은 잘 알려져 있는 사실로 특히 이들의 촉매 역할은 그 산화 상태에 크게 의존한다. 그러나 촉매의 산화 정도와 화학 센서의 감도와와의 관계를 철저히 연구한 조사는 극소수이다. 본 연구에서는 Pd 촉매의 초기 산화 상태를 여러 표면 흡착 및 열 확산 과정을 통해 조절하였으며 CH₄에 대한 SnO₂ 계 박막 센서 감도가 Pd 산화에 따라 어떻게 의존하고 있는지를 조사하였다.

2. 실험

100 nm 두께의 SnO₂ 박막을 1 μm 정도 표면 거칠기를 가지는 다결정 알루미늄 기판 위에 반응성 이온 보조 증착법(reactive ion assisted deposition)으로 증착하였다. SnO₂ 막 위에 cold hollow cathode ion gun을 이용해서 3 nm의 매우 얇은 Pd 층을 activator layer로 증착하였다. 상세한 실험 절차는 다른 곳에 잘 서술되어져 있다.[12] Pd activator 층의 초기 산화 상태는 다음과 같이 조절하였다. 한 종류는 실온에서 Pd 층을 스퍼터링한 후에 300°C (센서 A)와 500°C (센서 B)에서 공기 중에서 2시간 동안 annealing을 하였다. 또 다른 종류 (센서 C)는 Pd 촉매가 산화되는 것을 막기 위해서 진공(5×10^{-5} Torr) 중에서 300°C로 가열한 SnO₂/Al₂O₃ 위에 Pd 층을 스퍼터링하였다. 이전 연구에 따르면 2-5 nm 정도의 매우 얇은 Pd 막은 327°C 까지 가열한 후에는 완전히 agglomeration되는 것으로 알려져 있고[13] 본 연구에서는 가장 좋은 센서 감도를 얻을 수 있었던 3 nm 두께의 Pd 막을 선택하였다. 공기 중에서의 센서의 저항 (R_a)과 공기와 혼합된 CH₄ 가스에서의 저항 (R_g)을 가스 감도를 측정하기 위한 도구 안에서 측정하였다. 표면에 흡착된 Pd 첨가제의 화학 산화 상태를 조사하기 위해서 XPS

(Model: PHI 5700)를 이용해서 depth profile을 하면서 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1 은 420°C, 3000 ppm CH₄ 가스에서의 센서 B와 C의 저항 변화를 나타내는 곡선이다. 두 경우를 비교하면 센서 B의 경우 초기저항 7.1 kΩ 값이 CH₄ 를 흘려주면 4.2 kΩ으로 감소하고 센서 C의 경우는 각각 5.9 kΩ에서 0.8 kΩ으로

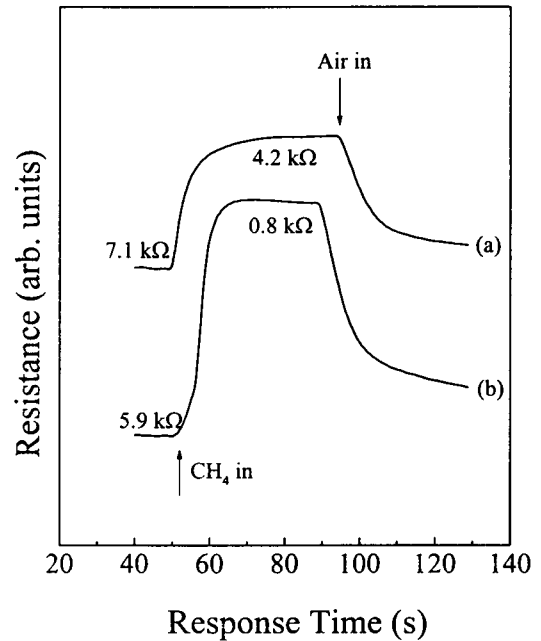


Fig. 1. 작동온도 420°C 에서 3000 ppm CH₄ 가스에 대한 센서 B(a) 와 센서 C(b)의 저항 변화 곡선.

좀더 큰 변화를 보여준다. 센서의 반응 속도를 살펴보면 반응시간(response time:최고 변화량의 90%에 도달할 때 까지 걸리는 시간)은 센서 B의 경우 24.5 sec , 센서 C의 경우 14.5sec로 센서 C의 반응속도가 훨씬 빠르고 또한 회복 시간(recovery time)도 공기가 유입된 후 저항 변화 기울기가 더 급격하여 회복 속도도 빠르게 측정되었다.

그림 2는 100-500°C의 여러 온도 범위에서 3000 ppm CH₄ 가스에서의 센서 A, B, C의 감도 변화를 나타내고 있다. 센서 A는 센서 B에 비

해 약 420°C에서 0.4의 높은 감도를 보여주었다. 그러나 *in-situ* 표면에 Pd 층을 흡착시킨 센서 C의 경우에는 센서 B와 C에 비해 훨씬 높은 0.85의 감도를 보였다.

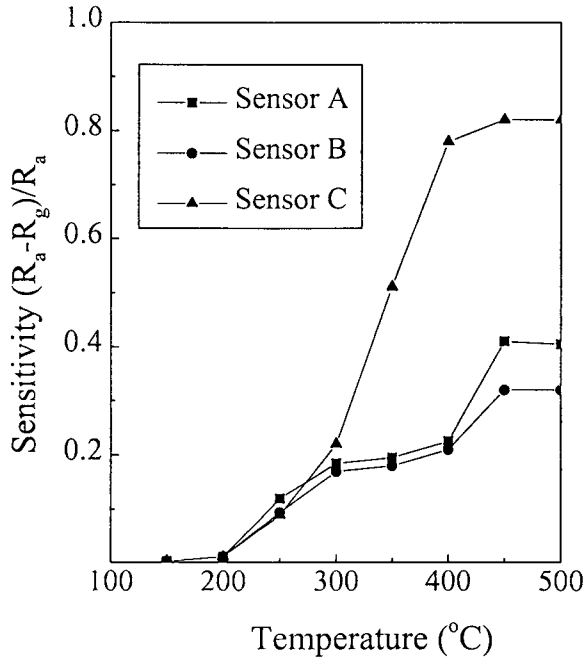


Fig. 2. 센서 A, B, C의 3000 ppm CH₄에 대한 감도와 센서의 작동 온도.

센서 A, B, C에 있는 Pd 촉매의 화학적 상태를 조사하기 위해서 Pd 3d 레벨을 XPS로 조사하였다. Pd, PdO (Pd²⁺), PdO₂ (Pd⁴⁺)의 결합 에너지는 가장 신뢰성이 높은 Peukert[14]에 의해 보고된 값을 이용하였다. 참고 문헌 [14]에 따르면 PdO의 Pd 3d_{3/2}와 Pd 3d_{5/2}는 337 eV와 342.3 eV의 결합 에너지를 갖는 반면에 금속 Pd는 각각 335.3 eV와 340.6 eV를 가진다. 그림 3(a)에서 센서 A의 경우는 335.5 eV(Pd⁰)와 337 eV(Pd²⁺) 부근에서 두개의 뚜렷한 피크를 관찰할 수 있었는데 이는 Pd 촉매가 금속 Pd와 산화물 PdO의 혼합물 상태로 존재한다는 것을 의미한다. Depth profile을 한 결과 Pd:PdO의 상대적인 조성 비가 깊이에 따라 증가하는 볼 수 있었다. 그림 3(b)의 센서 B의 경우 표면 근처에서 얻은 스펙트럼에서만 337.15 eV에서 하나의 피크만이 나타났으며 이는 PdO인 것으로 생각된다. 그러나 depth

profile 결과 335.8 eV 부근의 낮은 결합 에너지 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 위의 결과로부터 Pd 촉매의 바깥 표면은 공기 중에서 500°C에서 annealing 한 후 PdO로 덮혀져 있는 것으로 추측되어 진다. 이에 반해 그림 3(c)의 센서 C로부터 얻은 Pd 3d_{3/2}의 결합 에너지는 335.35 eV로 이는 금속 element Pd 상태를 나타낸다. 그림 3(c)의 센서 C의 XPS 스펙트럼에서 결합에너지 (binding energy, BE)의 위치가 depth profile에 따라 높은 에너지 쪽으로 이동하는 것은 주목할 만한 사실이다. 이러한 BE의 이동은 표면의 거칠기와 막의 두께에 영향을 받을 수 있다. 이전에 Pt 4f의 결합 에너지가 polishing을 한 알루미늄 기판 위의 SnO₂ 박막에 Pt를 증착한 경우는 0.3 eV를 넘지 않은 반면에 거친 알루미늄 기판 상의 SnO₂ 박막에 Pt를 증착시킨 경우는 1 eV 정도로 차이가 난다고 보고된 바 있다.[15] 그러나 Pd 3d의 피크 위치가 depth profile에 따라 높은 BE 쪽으로 점차 이동하고 있고, 세개의 센서 모두가 거친 알루미늄 기판을 사용했기 때문에 표면의 거칠기 영향은 배제할 수 있다. 그러나 이러한 거동은 초 고진공상(1x10⁻¹⁰Torr)에서 흡착된 Pd 층의 BE가 SnO₂ 기판에 영향을 받고 두께가 증가할 수로 금속 Pd에 가까워진다는 Fryberger[15]의 결론과 일치한다. 그러나 그림 3(a)와 (b)에 보인 바와 같이 Pd와 PdO의 혼합물의 BE의 이동은 그림 3(c)의 경우에는 관찰되지 않는 것이다. 위의 결과로부터 센서 B의 Pd 촉매의 바깥 표면은 PdO로 덮혀져 있는 것으로, 센서 C의 경우에는 순수 금속 Pd 상태로 남아 있는 것으로, 센서 A의 경우에는 중간 형태로 존재하는 것으로 생각되어진다. 결론적으로 Pd를 촉매로 사용한 SnO₂계 센서의 감도는 Pd 촉매의 초기 산화 상태와 밀접하게 관련되어 있다.

본 논문에서는 Pd 촉매의 다른 초기 산화 상태에 따른 센서의 센싱 특징을 설명하고자 한다. 그림 4에서 보는 바와 같이 금속 Pd를 촉매로한 반도체 SnO₂ 센서의 감지 메커니즘은 다음과 같다. 일반적으로 Pd가 공기중에서 (그림 4(a))는 Pd²⁺/Pd⁰의 산화환원 커플 상태로 존재하여 그 포텐셜 에너지는 진공 level에서 부터 5.5 eV 정도 아래 존재하게 되고 n형 SnO₂ 센서 물질의 Fermi 에너지는 4.69 eV로 그 차이로 인해 Schottky-barrier를 형성하게 된다.[7] 그러므로 SnO₂의 전자띠는 Fermi level을 평평하게 하기 위해서 계면에 고정되어 된다. 공기 중에서는 SnO₂의 전도띠에 있는 전자는 Pd²⁺/Pd⁰ 채널을 통해 흡착된 산소를 통해서 이동하게 되고 이것은 Pd 클

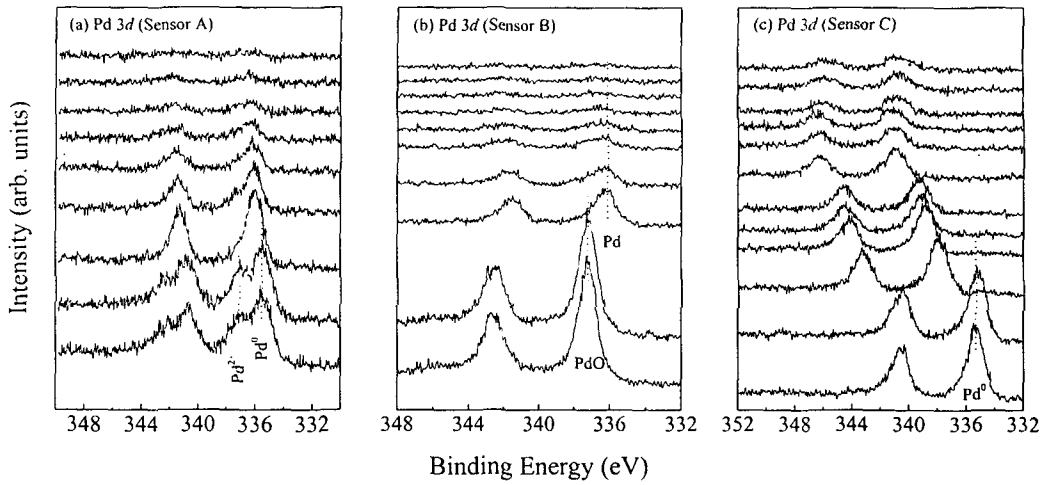


Fig. 3. Depth profile에 따른 센서 A, B, C의 Pd 촉매의 Pd 3d core-level XPS 스펙트라.

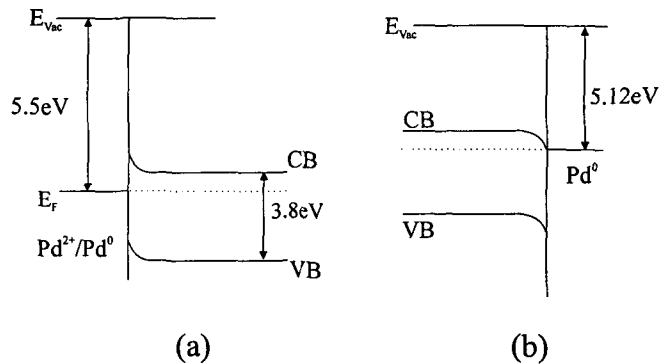


Fig. 4. Pd-SnO₂의 공기중에서 (a) 산화되었을 때와 (b) CH₄에 의해 환원되었을 때의 band diagram.

러스터와 접촉하고 있는 표면 부근에 depletion region을 형성하게 된다. 한편 CH₄가 금속 Pd 촉매 상에 흡착된 산소 (O⁻)와 SnO₂ 표면에 있는 흡착 산소와 만났을 때 두가지 환원 반응이 일어날 것으로 기대된다. 하나는 Pd 클러스터가 CH₄를 활성화시키거나 또는 해리시키고 나서 이들 라디칼들이 CO₂와 H₂O의 형태로 탈착되는 일종의 전자 sensitization이고 또 하나는 해리된 탄화 수소 또는 수소 라디칼이 spill over되어서 SnO₂ 표면 위의 흡착된 산소의 탈착을 가속시키는 일종의 화학 sensitization이다. 이러한 화학 반응 동안에 전자는 SnO₂로 돌아오게 되고, 그 결과 센서의 저항이 depletion region의 복구로 인해 감소하게 된다.

즉 Pd²⁺/Pd⁰ redox couple은 Pd⁰로 환원하게 되고 SnO₂의 Fermi level이 Pd의 일함수(5.12 eV)에 맞추기위해 pin-up된다(그림4(b)). 따라서 센서의 감도는 Pd²⁺/Pd⁰ redox couple potential 과 Pd⁰ 즉 Pd 금속 일함수의 차에 의해 결정되어진다고 할 수 있다. 즉 $(\phi_{PdO/Pd} - \phi_{Pd}) / \phi_{PdO/Pd}$ 로 정의 될 수 있다.

센서 B와 C의 경우를 위의 메커니즘에 비추어 비교하여 보면, 센서 C의 경우 촉매 Pd가 순수한 Pd metal 상태로 존재하고 있고, 400°C 이상에서 대기에 노출되어 CH₄ 센싱을 하는 경우 초기 표면 상태는 Pd²⁺/Pd⁰ redox couple이 혼재된 상태로 존재하고 있고 환원반응 후 모두가 Pd⁰ 상태

로 변화한다. 이에 비해 센서 B의 경우 초기상태는 PdO 로 존재하고 있고 같은 온도에서 CH₄ 센싱 시 Pd²⁺ 가 Pd⁰에 대하여 센서 C에 비해 매우 과다한 상태이다. 또한 센서 B가 CH₄에 노출되었을 때 촉매의 바깥층 PdO가 먼저 CH₄와 반응을 하게 되고 흡착된 CH₄에 산소를 제공해서 spillover를 막고 PdO는 Pd²⁺로 남게 된다. 그 후부터 Pd²⁺ 클러스트는 화학적으로 안정한 Pd⁰ 상태를 얻기 위해서 내부의 금속 Pd 입자로부터 전자를 받게 된다. 이러한 과정에서 내부의 Pd 클러스터는 SnO₂에서 Pd²⁺ 층으로 전자를 이동시키는 전자 채널로서의 역할을 하게 되고 이러한 역할은 외부의 PdO 촉매 안에 있는 산소가 다 소모될 때까지 계속된다. 따라서 전자는 Pd²⁺가 과대한 Pd²⁺/Pd⁰ 클러스터 쪽에서 SnO₂ 쪽으로 쉽게 이동할 수 없게 되고 이것은 결국 센서 C에 비하여 Pd²⁺-rich/Pd⁰ 가 전부 Pd⁰ 상태로 환원되기 힘들어서 그 변화량이 매우 적을 것이고 또한 전량 Pd⁰ 상태로 환원할 지라도 초기 PdO상태의 일함수가 Pd²⁺/Pd⁰ 보다는 크기 때문에 감도가 낮은 것으로 예상된다. 따라서 센서 A의 Pd 촉매는 중간 상태(표면에 Pd와 PdO가 공존하고 있음) 이기 때문에 센서 B, A, C 는 차례대로 감도가 증가하는 것이다.

4. 결론

Pd/SnO₂ 센서의 감도를 Pd 촉매의 초기 산화 상태를 변화시킴으로서 조절할 수 있었다. Pd catalyst는 일반적으로 전자 sensitization 에 의해 CH₄에 대한 감도를 증가시키는 것으로 알려져 있는데, Pd metal 형태로 초기에 존재하는 catalyst에 비하여 PdO 클러스터 형태로 존재하는 catalyst는 표면 acceptor로서 역할을 하며 SnO₂로부터 Pd 채널을 통해 전자를 받아 센서의 감도와 응답시간을 느리게 하는 경향이 있는 것으로 관찰되었다.

참고문헌

1. W. K. Choi, S. K. Song, J. S. Cho, Y. S. Yoon, D. Choi, H.-J. Jung, and S. K. Koh, *Sen. Actuators B*, **40** (1997) 21.
2. S. Semancik and T. B. Fryberger, *Sen. Actuators B*, **1** (1990) 97.
3. J. Zhang and K. Colbow, *Sen. Actuators B*, **40** (1997) 47.
4. J. Mizsei, *Sen. Actuators B*, **15-16** (1993) 328.
5. B. Gautheron, M. Labeau, G. Delabouglise, and U. Schmatz, *Sen. Actuators B*, **15-16** (1993) 357.
6. N. Yamazoe, *Sen. Actuators B*, **5** (1991) 7.
7. S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, and N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) 1798.
8. J. Mizsei, *Sen. Actuators B*, **28** (1995) 129.
9. K. D. Schierbaum, U. K. Kirner, J. F. Gieger, and W. Gopel, *Sen. Actuators B*, **4** (1991) 87.
10. A. R. Phani, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2358.
11. R. Huck, U. Bottger, D. Kohl, and G. Heiland, *Sen. Actuators*, **17** (1989) 355.
12. W. K. Choi, S. K. Koh, and H.-J. Jung, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14** (1996) 359.
13. T. B. Fryberger, J. W. Erickson, and S. Semancik, *Surf. Interface Anal.* **14** (1989) 83.
14. M. Peuckert, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2481.
15. A. Cricenti, R. Generosi, M. A. Scarselli, P. Perfetti, P. Siciliano, A. Sera, A. Tepore, J. Almeida, C. Couluzza, and G. Margaritondo, *J. Vac. Sci. Technol.* **B14**, (1996) 1527.