

# 다공성 3C-SiC 기반 저항식 수소센서의 제작과 그 특성

김강산 · 정귀상<sup>+</sup>

## Fabrication of a Porous 3C-SiC Based Resistivity Hydrogen Sensor and Its Characteristics

Kang-San Kim and Gwiy-Sang Chung<sup>+</sup>

### Abstract

Porous 3C-SiC(pSiC) samples with different pore diameters were prepared from poly crystalline N-type 3C-SiC by electrochemical anodization. The pSiC surface was chemically modified by the sputtering of Pd and Pt nano-particles as a hydrogen catalyst. Changes in resistance were monitored with hydrogen concentrations in the range of 110 ppm - 410 ppm. The variations of the electrical resistance in the presence of hydrogen demonstrated that Pd and Pt-deposited pSiC samples have the ability to detect hydrogen at room temperature. Regardless of the catalyst, the 25 nm pore diameter samples showed good response and recovery properties. However, the 60 nm samples showed unstable and slow response. It was found that the pore size affects the catalyst reaction and consequently, results in changes of the sensitivity to hydrogen.

**Keywords :** Porous 3C-SiC, Hydrogen sensor, Resistivity type

### 1. 서 론

친환경 에너지와 미래 청정 연료로 수소에 대한 관심이 증가함에 따라, 무색 무취의 수소를 안정적으로 다루는 것이 산업 전반적인 응용에 있어서 매우 중요해지고 있다. 수소에너지의 높은 활용성에도 불구하고 공기중에 수소가 4% 이상 존재할 경우, 0.019 mJ의 낮은 인화에너지에 의해 작은 착화열에도 쉽게 폭발하기 때문이다[1]. 따라서, 수소를 잘 활용하기 위해서는 안전한 생산, 저장/수송기술뿐만 아니라 이를 예방/제어할 수 있는 수소 안전 시스템의 핵심인 센서 개발이 매우 중요하다. 수소센서는 압전기, 광섬유, 반도체, 표면탄성과 등의 다양한 메커니즘으로 연구되고 있으나, 이러한 센서들은 상온에서 촉매금속으로의 수소분자 확산 속도가 느리고 수소가 흡착될 영역이 제한적이기 때문에 감도가 낮고 응답속도가 느린 단점이 있다[2-4]. 이러한 문제점을 극복하기 위해 다공성 물질을 기반으로 한 센서가 연구되고 있다. 다공성 물질은 넓은 표면적으로 인해 가스와의 반응 면적을 확대시켜 이러한 문제점을 해결할 수 있으며, 대표적으로 실리콘(Si), 탄화규소(SiC), 질화규소(SiN), 산화티타늄(TiO<sub>2</sub>), 그리고 알루미늄(Al) 등의 반도체 재료들이 연구되고 있다. 그러나, 대부분의 물질들은 낮은 밴드갭과 기계적 특성, 고온에서의 응력 및 낮은 열충격 내성

등으로 인해 응용분야가 제한적이다[5]. 반면, SiC는 높은 기계적 특성과 밴드갭, 화학적 안정성 등으로 인해 다른 물질에 비해 극한 환경에 응용이 가능하며, 양극산화를 통한 다공질화가 가능하기 때문에 센서류의 응용에 적합하다.

따라서, 본 연구에서는 다공성 3C-SiC를 기반으로 Pd와 Pt를 수소 촉매 금속으로 사용하여 저항식 수소센서를 제작하여 특성을 분석 및 평가하였다.

### 2. 실 험

본 연구에서는 다공성 3C-SiC를 제작하기 위해 p-형 Si(100) 기판에 n-형 다결정 3C-SiC 박막을 APCVD(Atmosphere Pressure Chemical Vapor Deposition)로 약 0.3 μm 성장했다[6]. 다공성 구조의 형성을 위해 Si 뒷면에 Al을 2000 Å 증착하고 HF+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 수용액에서 양극산화를 수행했다. Counter electrode로 Pt 메쉬를 사용했고, 충분한 e-h(electron-hole) pair를 형성하기 위해 380 nm UV-LED를 조사하여 공정을 진행했다[7]. 전류밀도의 제어로 각각 25 nm와 60 nm의 두 가지 다공 크기의 다공성 3C-SiC를 형성했으며[7], 수소 촉매 물질로 나노 입자 Pd와 Pt를 증착했다. Pd와 Pt가 증착된 샘플 표면에 2개의 Al 전극을 형성하고 Keithley probe station을 사용하여 110 ppm ~ 410 ppm의 수소범위에서 저항의 변화를 측정하였다. Fig. 1은 제작된 수소센서의 구조를 나타낸 것이다.

울산대학교 전기공학부(School of Electrical Engineering, University of Ulsan)

<sup>+</sup>Corresponding author: gschung@ulsan.ac.kr

(Received : Nov. 17, 2010, Revised : Jan. 24, 2011, Accepted : Feb. 28, 2011)

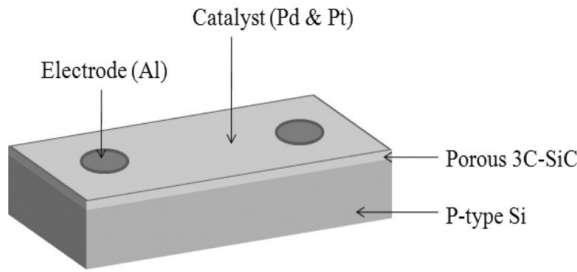
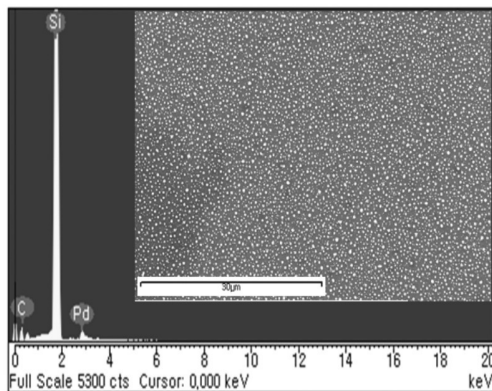


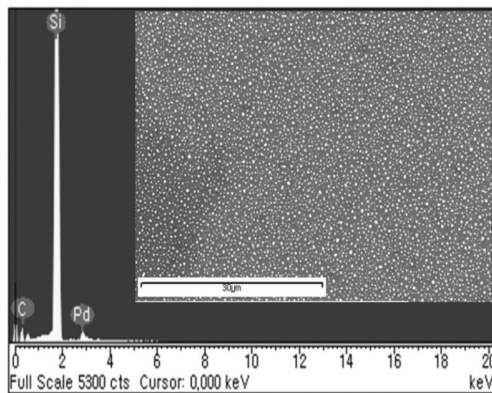
Fig. 1. Schematic diagram of porous 3C-SiC based hydrogen sensor.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 (b)는 다공성 3C-SiC 박막위에 Pd와 Pt를 각각 증착하여, 900 °C에서 1시간 동안 열처리한 샘플의 표면 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진과 EDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 나타낸 것이다. Pd와 Pt는 나노입자의 형태로 다공성 3C-SiC의 표면에 흩어져 존재하고 그레인 크기는 각각 8 nm와 11 nm였다.



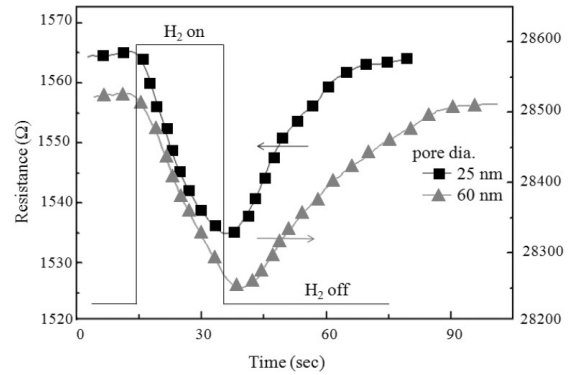
(a)



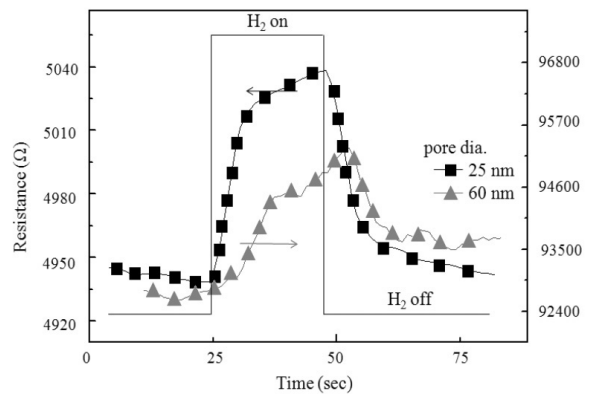
(b)

Fig. 2. Nano-particle catalysts doped surface SEM and EDX images; (a) Pd catalyst, (b) Pt catalyst.

Fig. 3(a)와 (b)는 다공질 크기와 촉매의 종류에 따른 수소센서의 응답특성을 나타낸 것이다. 응답시간과 회복시간의 분석을 위해 110 ppm에서 20초간 수소에 노출시켰다. Pd와 Pt의 저항변화는 반대로 나타났으나, 25 nm의 다공을 가지는 샘플에서 공통적으로 빠른 응답이 나타났다. 25 nm의 다공에서 응답시간(최대 저항의 90%)은 Pd와 Pt가 각각 10초와 12초로 나타났고, 회복시간(초기저항의 90%)은 각각 20초와 12초로 나타났다. 이러한 결과는 다공성 Si 기반 저항식 수소센서에 비해 반응특성이 우수하며 [8], 상온에서의 나노입자형의 검지물질과 다공성 구조가 센서류에 적합한 것을 보여준다. 그러나, 기공의 크기가 60 nm로 증가함에 따라 응답시간과 회복시간은 증가했으며 특히, 수소를 차단한 이후에도 지속적인 저항의 변화를 보였다. 이것은 기공의 크기가 증가함에 따라 수소에 대해 느린 응답특성을 의미한다. Pd의 경우, 60 nm 기공 크기에서 회복시간은 50초로 측정되었고, Pt의 경우에는 초기저항을 회복하지 못했다.



(a)



(b)

Fig. 3. Response characteristics of porous 3C-SiC hydrogen sensors at 110 ppm with different pore diameters and catalysts; (a) Pd catalyst, (b) Pt catalyst.

Fig. 4는 수소범위 110 ppm ~ 410 ppm의 범위에서 기공의 크기에 따라 Pd가 도핑된 수소센서의 응답 특성을 나타낸 것이다. 동일한 시간동안 수소에 노출하였으나, 25 nm의 경우에 수소의

주입 및 차단과 동시에 저항이 변화했지만, 60 nm의 경우에는 수소를 차단함에도 지속적인 저항 변화를 보였다. 이러한 원인은 Pd-H의 상전이를 예로 들 수 있다. 60 nm의 샘플은  $\alpha$ 에서  $\beta$ 로 촉매물질의 상전이가 25 nm에 비해 빨리 나타남에 따라 응답시간이 지연되는 것으로 보인다[9]. 그러나, 본 연구에서 제작된 수소센서는 감도변화는 일정하게 나타났고  $\alpha$ 에서  $\beta$ 로의 상전이에 해당하는 응답을 확인할 수 없었기 때문에 촉매 물질의 상전이에 의한 영향은 적은 것으로 사료된다. 다른 원인으로는, 다공의 크기가 증가함에 따라 다공 내부로 수소가 흡수되어 외부 수소의 주입을 차단한 이후에도 다공내부의 수소와 촉매금속간의 지속적인 반응에 일으키는 것으로, 다공내에 흡수된 수소의 환원속도를 증가시킬 경우 응답특성이 향상될 것으로 기대된다.

본 연구에서 제작한 수소센서의 감도(%)는 25 nm의 기공의 크기에서 수소의 농도가 증가함에 따라 1.58 ~ 2.03으로 증가했으며 60 nm의 경우에는 0.92 ~ 1.18로 증가했다.

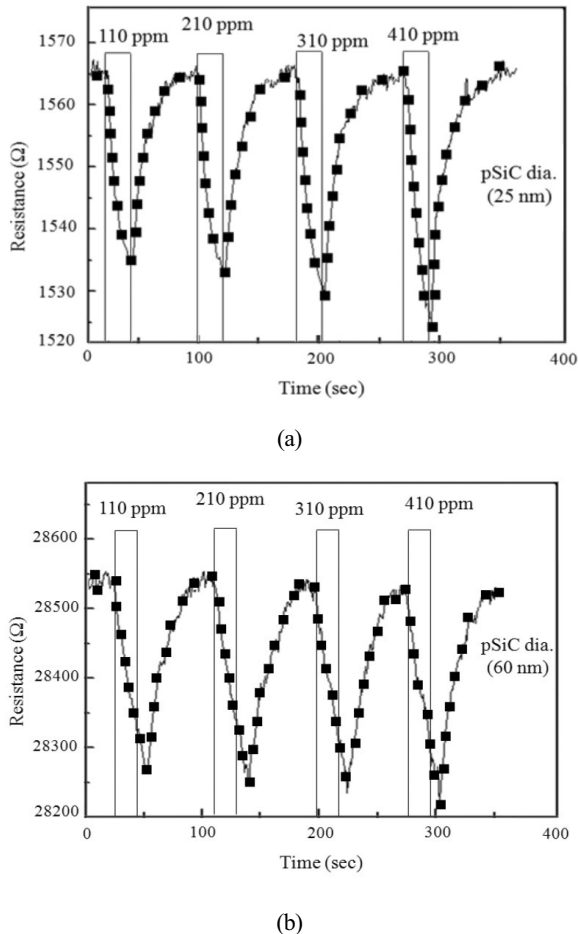


Fig. 4. Response characteristics of Pd nano-particle catalyst doped porous 3C-SiC hydrogen sensors with different H<sub>2</sub> concentrations and pore diameters; (a) 25 nm, (b) 60 nm.

Fig. 5는 수소범위 110 ppm ~ 410 ppm의 범위에서 기공의 크기에 따라 Pt가 도핑된 수소센서의 응답 특성이다. 저항의 변화

가 Pd와 Pt에서 반대 양상을 보이며 나노입자의 크기에 따른 영향으로 보인다[10]. 25 nm의 기공크기에서는 안정적인 수소검지가 가능했지만, 60 nm에서는 수소농도가 높아짐에 따라 불안정한 응답 특성을 보였으며 회복시간도 일정하지 않은 현상을 보였다. 이것은 기공의 크기 증가에 따라 기공 내부에 수소가 포집되어 공기중으로 느리게 환원 되면서 지속적인 반응을 일으킨 것으로, 25 nm의 경우에 감도(%)는 수소농도의 증가에 따라 2.02 ~ 2.64로 증가했다.

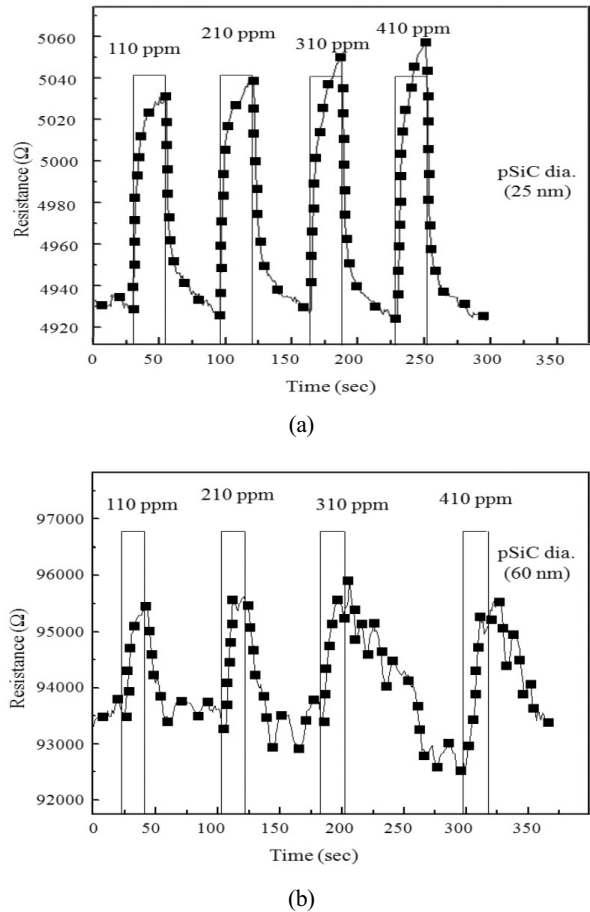


Fig. 5. Response characteristics of Pt nano-particle catalyst doped porous 3C-SiC hydrogen sensors with different H<sub>2</sub> concentrations and pore diameters; (a) 25 nm, (b) 60 nm.

#### 4. 결론

본 연구에서는 25 nm와 60 nm의 기공의 크기를 가지는 다공성 3C-SiC를 기반으로 나노입자 Pd와 Pt를 증착하여 수소센서를 제작했으며, 상온에서 수소농도 범위 110 ppm ~ 410 ppm에서 센서의 응답특성을 분석했다. 25 nm 기공의 경우에 응답시간과 회복시간은 Pd에서 각각 10, 20초 그리고 Pt에서 각각 12, 12초로 나타났다. 60 nm 기공 크기에서는 25 nm의 기공크기를 가지는 샘플에 비해 느리고 불안정한 응답 특성을 보였으며, 이러한 결과

는 기공내에 포집된 수소가 공기중으로 느리게 환원되기 때문인 것으로 보인다. 온도를 인가할 경우, 촉매 금속의 반응성과 수소의 환원 속도를 증가시켜 더욱 빠른 응답특성을 보일 것으로 기대되며, 상온에서 응답특성 및 감도를 고려하였을 때, 25 nm 기공과 Pt 촉매에서 가장 양호한 특성을 보였다.

본 연구에서 제작된 다공성 3C-SiC 기반 저항식 수소센서는 기공의 넓은 표면적으로 인해 빠른 응답 특성을 요구하는 분야에 유용하게 사용 가능할 것으로 기대된다.

### 감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부) 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지역혁신인력양성사업임.

### REFERENCES

- [1] S. D. Han, "Review and new trends of hydrogen gas sensor technologies", *J. Kor. Sens. Soc.* vol. 19, no. 2, pp. 67-86, 2010.
- [2] F. Rahimi and A. I. Zad, "Characterization of Pd nanoparticle dispersed over porous silicon as a hydrogen sensor", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, pp. 7201-7209, 2007.
- [3] M. Mohamad, F. Mustafa, S. F. A. Rahman, M. S. Z. Abidin, N. K. A. Obaidi, A. M. Hashim, A. A. Aziz, and M. R. Hashim, "The sensing performance of hydrogen gas sensor utilizing undoped-AlGaIn/GaN HEMT", *J. Appl. Sci.*, vol. 10, pp. 1797-1801, 2010.
- [4] D. U. Hong, C. H. Han, S. H. Park, I. J. Kim, J. Gwak, S. D. Han, and H. J. Kim, "Recovery properties of hydrogen gas sensor with Pd/titanate and Pt/titanate nanotubes photo-catalyst by UV radiation from catalytic poisoning of H<sub>2</sub>S", *Curr. Appl. Phys.* vol. 9, pp. 172-178, 2009.
- [5] B. Ozpineci, and L. M. Tolbert, "Characterization of SiC Schottky diodes at different temperatures", *IEEE Power Electr. Lett.*, vol. 1, pp. 54-56, 2003.
- [6] G. S. Chung, K. S. Kim, and J. H. Jeoung, "Growth of polycrystalline 3C-SiC thin films for M/NEMS applications by CVD", *J. Kor. Sensors. Soc.*, vol. 16, no. 2, pp. 85-90, 2007.
- [7] G. S. Chung and K. S. Kim, "Formation of porous 3C-SiC thin film by anodization with UV-LED", *J. Kor. Sensors. Soc.*, vol. 18, no. 4, pp. 307-310, 2009.
- [8] P. K. Sekhar, A. Sine, and S. Bhansali, "Effect of varying the nanostructured porous-Si process parameters on the performance of Pd-doped hydrogen sensor", *Sens & Actu. B*, vol. 127, pp. 74-81, 2007.
- [9] K. J. Jeon, J. M. Lee, E. S. Y. Lee, and W. Y. Lee, "Individual Pd nanowire hydrogen sensors fabricated by electron-beam lithography", *Nano Tech.* vol. 20, 135502(1)-135502(5), 2009.
- [10] M. Ramanathan, G. Skudlarek, H. H. Wang, and S. B. Darling, "Crossover behavior in the hydrogen sensing mechanism for palladium ultrathin films," *Nano Tech.*, vol. 21, pp. 125501(1)-(6), 2010.



김강산(Kang-San Kim)

- 2008년 3월: 울산대학교 전기전자정보시스템공학부(공학석사)
- 현재: 울산대학교 전기공학부 박사 과정
- 주관심분야 : 3C-SiC MEMS, 센서 및 그레핀



정귀상(Gwi-Sang Chung)

- 1992년 3월 TUT(공학박사)
- 2004년 2월 UC Berkeley 연구교수
- 2009년 8월 Stanford Univ. 방문교수
- 현재 울산대학교 전기공학부 교수
- 주관심분야 : Wireless Sensor Nodes, Energy Harvesting, Graphene