

고온에서 Pd 전극의 형태가 수소 센서의 감도에 미치는 영향

Effect on the Sensitivity of a Hydrogen Sensor by Pd Electrode Patterns at High Temperature

김 성 진*★

Seong-Jeen Kim*★

Abstract

We investigated a hydrogen gas sensor which is available in a high temperature atmosphere. The hydrogen sensors were fabricated into a metal-oxide-semiconductor (MOS) structure made of Pd/Ta₂O₅/SiC, and the thin tantalum oxide (Ta₂O₅) layer was fabricated by rapid thermal oxidation (RTO). In the experiment, we made three types of sensors with different palladium (Pd) patterns to evaluate the effect of Pd electrode on response characteristics. As the result, the response characteristics in capacitance were improved further when the filled area of the Pd electrode became larger.

요 약

고온에서 이용 가능한 수소 센서에 대해 연구하였다. 센서는 Pd/Ta₂O₅/SiC으로 구성된 MOS 구조로 제작되었으며, Ta₂O₅ 박막은 급속 열 산화법(RTO)법으로 형성하였다. 본 연구에서는 3가지 다른 패턴의 팔라듐(Pd) 전극으로 만든 센서를 제작하여, Pd 전극의 형태가 응답 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 그 결과, 센서는 Pd 전극의 채워진 면적이 클수록, 정전용량의 응답특성이 개선됨을 확인하였다.

Key words : hydrogen, sensor, SiC, pattern, Pd

1. 서론

* Dept. of Electronics Engineering, Kyungnam University

★ Corresponding author

E-mail:sjk1216@kyungnam.ac.kr, Tel:+82-55-249-2646

※ Acknowledgment

“This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Education(NRF-2015R1D1A1A01057640)“

Manuscript received Jun. 10, 2018; revised Jun. 18, 2018;

Accepted Jun. 19, 2018

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

지금 세계 자동차 시장에서는 미래의 석유자원 고갈에 대비하여, 화석연료를 이용한 자동차 대신에 전기 배터리를 이용한 자동차, 하이브리드 자동차 및 수소 연료전지 자동차 등 대체에너지로 동작하는 자동차에 대한 관심이 높아지고 있다. 또한 갈수록 심해지는 미세먼지 등의 대기오염과 지구온난화 등의 환경문제를 개선하기 위해, 청정 에너지의 사용요구가 증대되고 있다. 이에 따라 수소를 대체 에너지원으로 적극 활용하기 위한 연구개발 움직임이 가속화되고 있으며, 그 중에서 수소 연료전지 자동차의 개발에 관심이 모아지고 있다.

수소는 대기중에 0.5 ppm 정도로 아주 미약하게 분포하고 있다. 무독성의 무색, 무취의 기체로서 가볍기 때문에 대기 중에 쉽게 확산하는 특성을 가지고 있다. 하지만 수소 가스는 대기 중에 4 % 이상의 농도를 유지할 경우, 폭발 위험성이 높고 금속의 부식에 주요 원인으로 작용하고 있어, 수소 가스를 취급하는 장치 및 시설에는 수소 누출을 감지할 수 있는 센서의 장착이 필요하다. 특히 고압의 가스 형태로 저장된 수소를 이용하는 수소 자동차의 경우에, 수소 센서의 내장은 필수적이다.

지금까지 개발된 가스 센서로는 소형이면서 가격이 저렴한 실리콘 기판을 이용한 반도체 센서가 널리 활용되고 있고, 수소 센서의 경우도 마찬가지이다. 그러나 실리콘을 기판으로 사용한 센서들은 상대적으로 작은 밴드갭 에너지($E_G = 1.12 \text{ eV}$)로 인해 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 환경에서만 동작하는 단점을 가지고 있다.

따라서 고온 환경에서 동작할 수 있는 센서의 개발에 관심이 증대되고 있다. 주변을 돌아보면 고온의 시설물이나 장비를 취급하는 산업 현장이 많다. 제철소의 용광로, 기계금속 산업의 가열로, 화학 반응로 및 자동차 선박의 엔진 주변은 매우 고온이지만, 이러한 분위기에서 동작할 수 있는 센서는 거의 없다. 따라서 고온용 센서의 개발은 센서의 적용분야를 확대할 뿐만 아니라, 다양한 소재 연구에 영향을 주기 때문에 매우 필요하다.

고온에서 사용가능한 반도체로는 상대적으로 밴드갭 에너지가 큰 SiC, GaP와 GaN 등이 해당된다. 그 중에서 SiC를 기판으로 사용한 센서 연구가 활발히 진행되고 있으며, 주로 MOS 구조로 된 센서에 대해 연구가 활발히 진행되어 왔다. MOS 구조로 된 가스 센서는 구조가 단순하기 때문에 반도체 공정기술을 적용하여 경제적으로 대량 생산할 수 있다는 장점과 금속 전극과 반도체 기판 사이의 산화막이 절연 기능과 함께 열전도를 차단하기 때문에 쇼트키(Schottky) 접합에 비해 고온 사용에 적합한 장점을 가지고 있다. 지금까지 MOS 구조에 이용된 산화막으로는 SiO_2 [1], TiO_2 [2], WO_3 [3] 및 Ta_2O_5 [4] 등이 있으며, 정전용량형 센서로는 유전상수가 크고, SiC의 에너지밴드 구조에 적당한 장벽높이를 갖는 Ta_2O_5 박막이 유리한 것으로 알려지고 있다 [5]. 본 연구에서는 산화막으로 Ta_2O_5 박막을 이용하였다.

한편, 수소 센서의 구성에서 산화막 뿐만 아니라 금속 전극의 선택도 중요하다. 팔라듐(Pd) 전극은 상온과 대기압에서 수소를 선택적으로 흡수할 수 있는 촉매 금속으로, 수소 검지용으로 백금(Pt)과 함께 널리 사용하고 있다. 본 연구에서는 다양한 형태의 팔라듐(Pd) 전극이 수소 센서의 응답특성에 미치는 영향을 평가하기 위해, 3 가지 패턴을 설계하여 MOS 구조의 수소 센서를 제작하였으며, 최고 2,000 ppm의 수소농도 범위에 대해 센서의 정전용량 응답특성을 고찰하였다.

II. 센서의 제작

본 연구에서는 고온용 수소 센서를 제작하기 위해 고온에 적합한 n형 4H-SiC 웨이퍼를 기판으로 선택하였다. SiC 시편의 크기는 $1.2 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ 이며, 탄탈륨(Ta)을 300 W 파워에서 60초간 스퍼터로 증착한 후에, 온도 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 산소분위기에서 1분 동안 급속열처리 (rapid thermal oxidation: RTO) 공정으로 탄탈륨 산화막(Ta_2O_5)을 형성하였다. 그리고 나서 시편의 아래 면에 전극을 형성하기 위해 Ni을 증착한 후에 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1분 동안 추가로 어닐링 공정을 진행하여 오믹접합이 되도록 하였다. 그 후에 앞면 전극을 만들기 위해 섀도우 마스크(shadow mask)를 시료위에 놓고, 300 W 파워에서 2분 30초간 스퍼터링으로 팔라듐(Pd) 전극을 증착시켜 완성하였다. 그림 1은 Pd를 증착하기 위한 3 종류의 마스크 패턴을 나타낸 것으로서, 그림에서 회색부분은 마스크의 오픈된 영역으로 Ta_2O_5 막 위에 Pd가 증착되는 영역이 된다. 그림 1(a)는 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 크기에 100 % 오픈된 마스크 패턴, 그림 1(b)는 $8.4 \text{ mm} \times 8.4 \text{ mm}$ 크기에 75 %가 오픈된 마스크 패턴, 그림 1(c)는 $8.4 \text{ mm} \times 8.4 \text{ mm}$ 크기에 50 %가 오픈된 마스크 패턴을 나타낸 것이다.

그림 2는 완성된 3 종류의 센서 사진을 나타낸 것이다. 센서는 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 크기의 석영 기판위에 금(Au)으로 전극 패드를 만들고, 센서를 석영판 위에 고정시켰다. 센서의 구조는 SiC 기판위에 Ta_2O_5 박막과 그 위에 팔라듐(Pd) 전극으로 이루어졌다. 그림 2(a), (b)와 (c)는 각각 100, 75 및 50 %가 오픈된 마스크를 사용하여 제작된 센서의 실물 사진을 보여주고 있다.

III 결과 및 논의

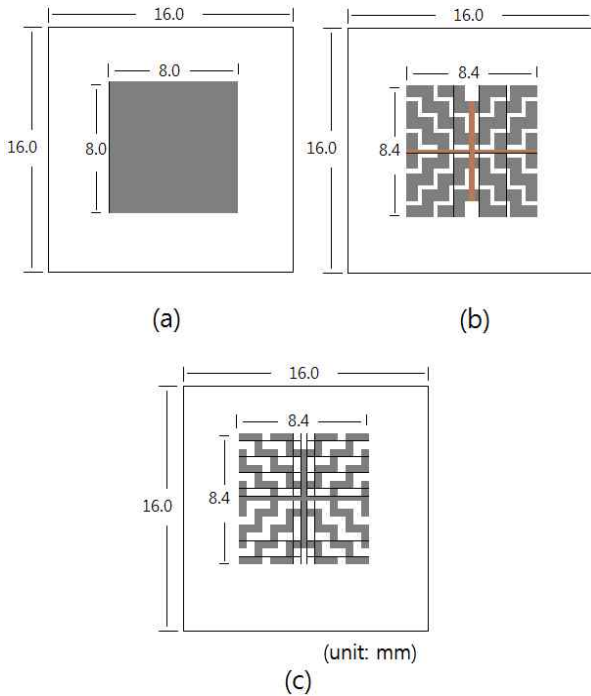


Fig. 1. Three types of metal mask patterns for Pd electrode.
 그림 1. Pd 전극을 위한 3 종류의 메탈 마스크 패턴

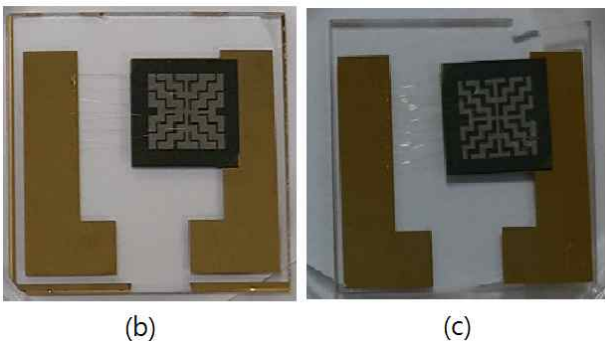
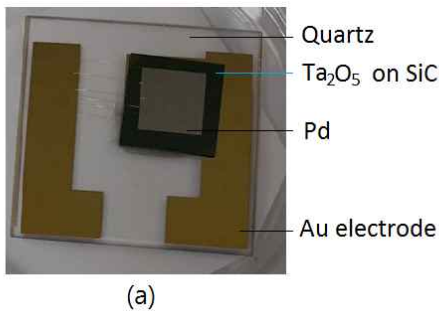


Fig. 2. Images of the completed sensors with 3 types of different Pd patterns.
 그림 2. 3가지의 Pd 패턴으로 완성된 센서들의 사진

팔라듐(Pd) 전극은 수소가스를 검지하기 위한 중요한 매질이다. Pd 전극은 그림 3과 같이 수소가스를 선택적으로 흡수하여 팔라듐 수소화물(Palladium hydride)를 생성하거나, 반대로 가역과정도 용이하게 진행할 수 있도록 촉매 역할을 한다. 수소분자가 Pd 금속의 표면에 흡착하게 되면, Pd 금속의 촉매작용에 의해 수소분자는 2개의 수소 이온으로 분해되어 팔라듐 수소화물(PdH_x)을 형성한다. 여기에서 x는 1보다 작은 값을 가지며, 팔라듐 수소화물은 이온결합이 아니라 합금형태의 결합특성으로 이루어진다. 이렇게 형성된 팔라듐 수소화물은 얇은 Pd 전극을 통해 확산되어, Ta₂O₅ 막에 전기쌍극자를 형성하도록 유전분극을 야기한다. 이로 인해 계면에서 전위장벽 높이의 변화와 Ta₂O₅ 박막의 유전 특성을 변화시킨다.

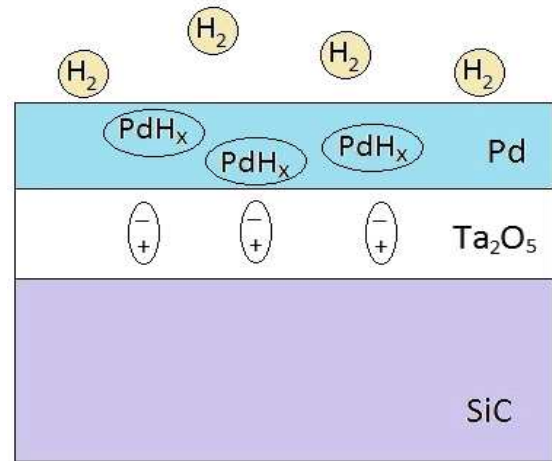
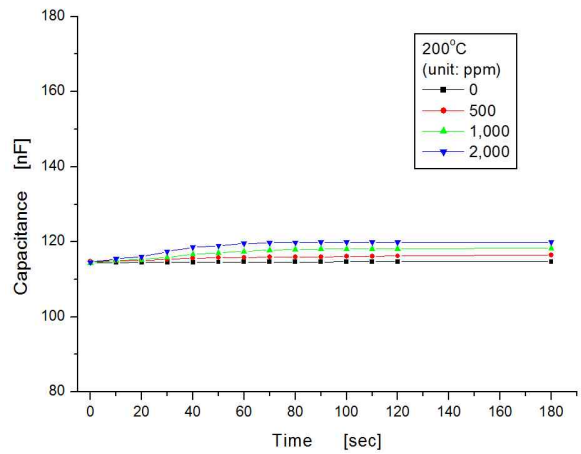


Fig. 3. Reaction mechanism between Pd electrode and hydrogen molecules.
 그림 3. 수소분자와 Pd 전극사이의 반응 메커니즘

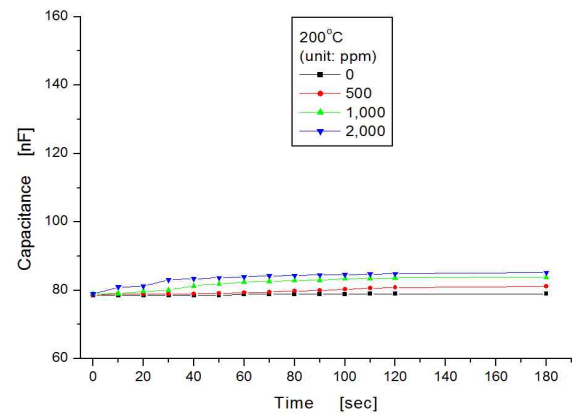
실험 장치로는 온도를 가변할 수 있는 석영 튜브 관으로 구성된 전기로를 이용하여 상온으로부터 200 °C와 400 °C까지 온도를 조절하여 실험하였다. 주입할 수소가스의 농도는 질량 유량 제어기(MFC)를 이용하여 0, 500, 1,000과 2,000 ppm의 4단계로 조절하였다. Ta₂O₅ 유전체는 약 25정도의 유전상수 값을 갖는 강유전체로서, 정전용량형 센서에 적합하다.

우리는 상온으로부터 400 °C의 온도범위까지 Pd 패턴이 다른 3종류의 센서에 대해 수소 농도에 따른 정전용량 변화특성을 고찰하였다. 본 실험에서 채택한 정전용량형 센서는 저항형 센서보다 온도변화에 대한 의존성이 거의 없기 때문에, 온도변화가 큰 실험조건에서 상대적으로 신뢰도가 높다.

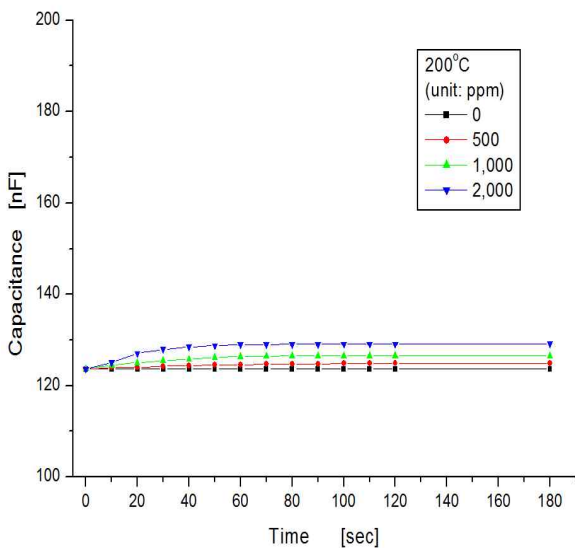
그림 4는 200 °C에서 측정한 결과이다. 상온에서 측정한 결과는 3가지 센서로부터 수소 농도에 대해 정전용량의 변화가 거의 나타나지 않았다. 반면에 200 °C에서는 상온에 비해 수소 농도를 2,000 ppm까지 증가시켰을 때, 정전용량이 서서히 증가하는 결과를 나타냈다. 전반적으로 수소의 농도가 증가할수록, 센서의 정전용량은 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 고온일수록 Pd 촉매 전극을 통해 생성된 팔라듐 수소화물의 증가에 기인한 것으로 추정된다. 그림 4(a)는 Pd이 100 %로 채워진 전극을 사용한 센서로부터 측정한 결과이며, 정전용량의 초기값은 약 125 nF를 보였다. 그림 4 (b)와 (c)는 Pd가 표면에 75 %와 50 %로 채워진 센서로부터 측정한 결과이며, 정전용량의 초기값은 전극면적이 감소하여 각각 112와 80 nF를 보였다. 전반적으로 패턴에 따른 응답특성의 차이는 크지 않았다.



(b)



(c)



(a)

Fig. 4. At 200 °C, variation of capacitance for hydrogen concentration from sensors with the electrodes filled with (a) 100, (b) 75 and (c) 50 % Pd, respectively.

Fig. 4. 200°C에서 Pd전극의 패턴에 따른 수소 농도에 대한 정전용량의 변화; Pd가 (a) 100, (b) 75와 (c) 50 %로 채워진 센서

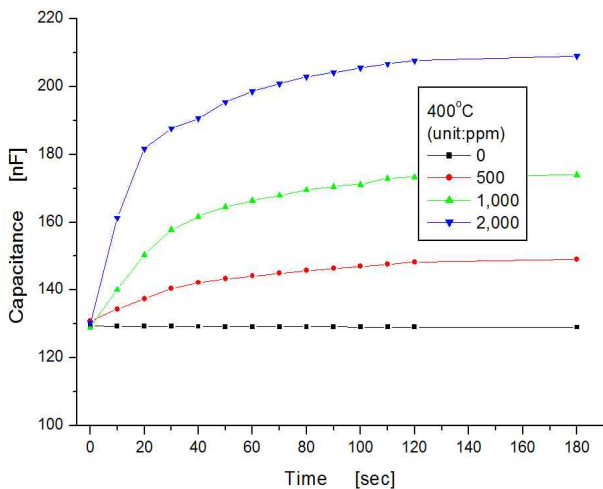
한편 상온에서는 수소농도에 따른 정전용량의 변화가 작았지만, 온도가 증가할수록 정전용량이 크게 변화하였다. 400 °C에서 측정했을 때, 정전용량의 변화는 크게 나타났으며, 최종치의 90 %에 도달하는 반응시간(response time)은 약 1분 이내로 나타났다. 그림 5(a)는 정방형의 전극이 100 %의 Pd로 채워진 센서로부터 얻은 결과이다. 초기값은 온도 증가에도 불구하고 정전용량은 125 nF를 유지하였다. 1,000 ppm의 수소농도에 대해, 센서의 정전용량은 170 nF까지 상승하였으며, 2,000 ppm에서는 210 nF까지 상승하였다.

(1)식과 같이 주어진 식을 이용하여 감도(S)를 계산하면, 감도는 1,000 ppm당 25 % 이상으로, 높은 정전용량의 변화를 보였다.

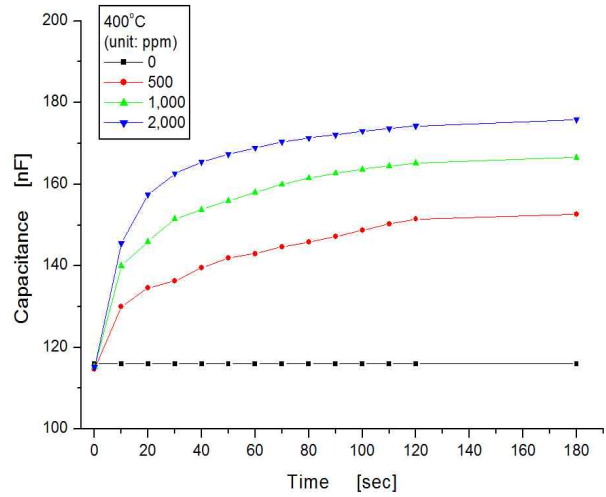
$$S = \frac{\Delta C}{C_0} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기에서 C_0 와 ΔC 는 0 ppm에서 측정한 정전용량과 변화량을 나타낸다. 전반적으로 수소 농도의 증가에 대해 정전용량의 변화는 거의 선형적인 결과를 보였다. 그림 5(b)는 Pd가 75 %로 채워진 전극으로 만든 센서로 부터 얻은 결과이다. 1,000과 2,000 ppm의 수소농도에 대해 센서의 정전용량은 115 nF로부터 160과 170 nF까지 증가하였다. 이것은 그림 5(a)의 결과에 비해 감도가 줄었으며, 수소농도가 커질수록 정전용량의 증가치도 감소하였다. 끝으로 그림 5(c)는 Pd가 50 %로 채워진 전극으로 만든 센서로 부터 얻은 결과이다. 1,000과 2,000 ppm의 수소농도에 대해 센서의 정전용량은 80 nF로부터 110 nF까지 증가하였다. 이는 그림 5(a)와 (b)에 비해 정전용량의 변화폭에 상당히 감소하였을 뿐만 아니라, 수소 농도의 변화에 대해 더욱 비선형적인 응답을 보였다.

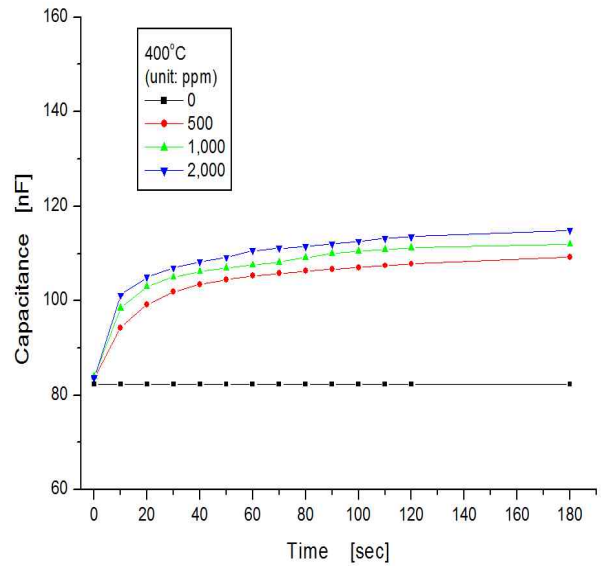
결론적으로 Pd 전극은 수소 분자를 흡착하여 팔라듐 수소화물인 PdH_x 를 생성하고, Pd층 내부로 확산하여 Ta_2O_5 박막에 유전분극을 증가시키는 메카니즘에 중요한 역할을 하고 있음을 확인하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. At 400 °C, variation of capacitance for hydrogen concentration from sensors with the electrode filled with (a) 100, (b) 75 and (c) 50 % Pd, respectively.

Fig. 5. 400°C에서 Pd 전극의 패턴에 따른 수소 농도에 대한 정전용량의 변화; Pd가 (a) 100 , (b) 75와 (c) 50 %로 채워진 센서

IV 결론

향후 연료전지형 수소 자동차의 보급 확대와 함께 이에 따른 수소저장소의 설치 확대에 의해, 수소 센서에 대한 수요가 급증할 것으로 기대된다. 본 연구는 고온의 환경에서도 동작할 수 있는 수소 센서를 개발하기 위한 목적으로, 수소 센서에서

중요한 매질인 팔라듐(Pd) 전극의 역할을 평가하였다. 이를 위해 고온에 적합한 SiC를 이용하여 센서를 제작하였다. 제작된 센서는 MOS구조로서, SiC 기판 위에 유전체 박막으로 Ta₂O₅을 형성하고 그 위에 3 가지의 패턴이 다른 팔라듐(Pd) 전극으로 센서를 제작하였다. 센서의 응답특성은 수소농도에 대한 정전용량의 변화로 평가하였다. 그 결과, Pd의 표면적이 넓을수록 센서의 감도는 증가하였으며, 또한 수소농도에 대해 선형적인 응답 특성을 보였다. 정전용량의 변화 특성은 온도를 높일수록 감도가 증가하였으며, 400°C에서 우수한 감도를 보였다.

References

- [1] C. Loa, S. W. Tan, C. Y. Wei, J. H. Tsai, and W. S. Lour, "Sensing properties of resistive-type hydrogen sensors with a Pd - SiO₂ thin-film mixture," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, pp. 313-318, 2013.DOI:10.1016/j.ijhydene.2012.10.051
- [2] C. Lu and Z. Chen, "High-temperature resistive hydrogen sensor based on thin nanoporous rutile TiO₂ film on anodic aluminum oxide," *Sens. Actuator B.*, vol. 140, pp. 109 - 115, 2009.DOI:10.1016/j.snb.2009.04.004
- [3] K. Shimizu, I. Chinzei, H. Nishiyama, S. Kakimoto, S. Sugaya, H. Yokoi, and A. Satsuma, "Hydrogen sensor based on WO₃ subnano-clusters and Pt co-loaded on ZrO₂," *Sens. Actuators B.*, vol. 134, pp. 2618-2624, 2008.DOI:10.1016/j.snb.2008.06.004
- [4] W. M. Tang, C. H. Leung, and P. T. Lai. "Effect of N₂-annealing conditions on the sensing properties of Pt/HfO₂/SiC Schottky-diode hydrogen sensor," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 505-511, 2010.DOI:10.1016/j.tsf.2010.08.090
- [5] S. J. Joo, J. H. Choi, S. J. Kim, and S. C. Kim, "Pd/Ta₂O₅/SiC Schottky-diode hydrogen sensors formed by using rapid thermal oxidation of a Ta thin films," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 63, pp. 1794-1798, 2013.DOI:10.3938/jkps.63.1794

BIOGRAPHY

Seong-Jeen Kim(Member)



1983 : BS degree in Electrical Engineering, Korea University.
1985 : MS degree in Electrical Engineering, Korea University.
1993 : PhD degree in Electrical Engineering, Korea University.

1994~2018 : Professor, Dept. of Electronic Engineering, Kyungnam University.

2016~2107 : The dean of engineering, Kyungnam University