

고감도 수소센서를 위한 팔라듐 나노선의 전기화학적 성장

조승이* · 강보라* · 임연호*^{**,†}

*전북대학교 반도체·화학공학부, **전북대학교 수소연료전지 특성화대학원
(2010년 3월 18일 접수, 2010년 3월 31일 수정, 2010년 3월 31일 채택)

Electrochemical Growth of Palladium Nanowire for Highly Sensitive Hydrogen Sensor

Jo S. Y.*, Kang B. R.* and Im Y. H.*^{**,†}

**School of Semiconductor and Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University*

***Department of Hydrogen and Fuel cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National University*

(Received 18 March 2010, Revised 31 March 2010, Accepted 31 March 2010)

요 약

본 연구에서는 금속 전극사이에 팔라듐 나노선을 성장시키기 위해 직류와 이중전기영동 방법을 이용한 전기 화학적 방법을 제안하였다. 팔라듐 나노선의 최적 성장 조건들을 파악하기 위해 교류의 인가 주파수 및 전압의 영향들이 조사되었다. 합성된 팔라듐 나노선들은 수백 나노미터의 직경과 8 μm 길이를 갖고 있으며, 1 k Ω 의 우수한 전기적 저항 특성을 보였다. 최종적으로 완성된 팔라듐 나노선들은 상온에서 수소 농도 100 ppm에서 2500 ppm의 범위에서 수소검출 평가를 수행하였으며, 수소센서에 적합한 우수한 검출 감도 및 응답시간을 보였다.

주요어 : 수소센서, 팔라듐 나노선, 전기화학반응

Abstract — We present a novel electrochemical method to fabricate a single Pd nanowire based on direct current assisted dielectrophoresis (DEP) process between two predefined metal electrodes. The electrochemical methods was investigated as functions of frequency and voltage for optimal growth conditions of Pd nanowire. The synthesized Pd nanowire have a good resistance of 1 k Ω , diameters of several hundred nanometers on average and lengths of 8 μm . Finally, the single Pd nanowire was capable of detecting hydrogen in the concentration range from 100 to 2500 ppm with high sensitivity and response time, thus demonstrating its suitability for use as a hydrogen sensor.

Key words : hydrogen sensor, Pd nanowire, electrochemical method

1. 서 론

최근 들어 나노막대(nanorod) [1], 나노선(nanowire) [2], 나노튜브(nanotube) [3], 나노벨트(nanobelt) [4] 등의 일차원 나노물질들이 우수한 광학적, 전기적, 화

학적, 물리적 특성들과 함께 높은 비표면적을 가지고 있어 가스센서 분야로의 많은 연구들이 이루어지고 있다. 이러한 나노 구조 기반의 센서들을 제조하는 기술은 크게 Top-down과 Bottom-up 방식으로 나눌 수 있다. Top-down방식은 기존 반도체를 비롯한 전자산업 분야에서 널리 이용되어져 왔으나, 나노 크기의 구조물을 형성하기 위해 많은 경제적 비용이 요구된다. 이러한 이유로 국내외의 많은 연구자들은 이러한 Top-

[†]To whom corresponding should be addressed.
Chonbuk National University 664-14, 1-Ga Deockjin-Dong,
Deockjin-Gu, Jeonju-city, Jeonbuk, Republic of Korea, 561-756
Tel : +82-63-270-2434; E-mail : yeonhoim@chonbuk.ac.kr

down방식의 한계를 극복 할 수 있는 Bottom-up 방식에 의한 센서 제작을 연구하고 있으나, 상업화에 필요한 대량 생산 기술들은 아직까지 확립되지 못하고 있는 실정이다 [5].

일차원 나노구조는 독특한 특성으로 인해 그 응용 분야가 매우 넓은데, 특히 센서로의 이용은 이들이 가진 높은 비표면적으로 인해 기존 상업화된 센서들보다 획기적인 성능 향상을 가져올 수 있다. 이러한 센서들은 대부분 금속으로 이루어진 소스와 드레인 사이에 일차원 나노구조를 배치시킨 구조로서, 특정 가스에 노출된 나노선의 전기신호를 이용하여 검출하는 원리를 가지고 있다. 나노선은 부피대비 높은 표면적으로 인하여 기존 박막형 센서들보다 고감도의 전기신호 검출을 가능하게 한다. 이러한 종류의 센서들은 나노선 물질의 종류에 따라 기체센서 [2], pH센서 [6]와 바이오센서 [7]등의 넓은 응용 분야를 가지고 있다.

기존의 상업화된 박막형 수소센서는 수소에 특별하게 반응하는 팔라듐 박막을 이용하고 있다. 팔라듐을 이용한 센서들은 표면에 흡착되는 수소로 인해 변화하는 전기전도성을 감지하는 방식으로 수소를 검출할 수 있으나, 박막 내부로 수소 확산속도로 인해 응답속도가 비교적 늦은 단점이 있다. 최근에 개발되고 있는 팔라듐 나노선을 이용한 수소 센서들의 검출원리들은 Fig. 1와 같이 수소의 유무에 따른 팔라듐 나노선 그래인들의 부피변화를 이용한다 [2]. 면심입방격자인 팔라듐 안으로 수소가 침투되면서 palladium-hydride로 흡착하면서 전기적 특성변화, 그래인 크기 변화, 상변화(α 상에서 β 상으로의 변형)등의 현상이 수반된다 [2,8]. Fig. 1 (a)는 수소에 노출된 팔라듐 그래인들을 표현 한 것으로서 초기 Fig. 1 (b)상태에서 상변화에 의한 그래인들의 팽창으로 나노갭들이 사라

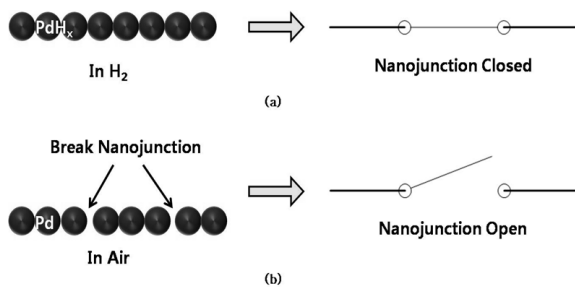


Fig. 1. 팔라듐 나노선의 센싱 메커니즘. (a) 수소에 노출되었을 때의 팔라듐 그래인들의 거동과 전기회로. (b) 수소 부재 시의 팔라듐 그래인들의 거동과 열린 회로

지고 단회회로와 같은 거동을 보이게 된다. 이로써 전기적 저항이 낮아지는 전기적 특성을 보이는데, 이 변화를 측정하면 고감도의 수소센서를 구현할 수 있다.

지금까지 보고된 팔라듐 나노선 수소센서들은 우수한 성능을 보이거나 기존의 방법들은 기계적 강도가 약하고 수율이 낮거나 나노선이 결합되면서 흐르는 과도한 전류에 의해 나노선 그래인들이 손상을 입는다는 것으로 알려져 있다 [8]. 본 연구에서는 지금까지 개발된 나노선 수소센서들의 장점들을 가지면서 대량 생산성을 확보하기 위해 직류와 교류의 DEP(dielectrophoresis)가 결합된 새로운 형태의 팔라듐 나노선 성장방법들을 개발하였고, 이를 이용한 수소 검출 성능을 평가하였다.

2. 실험

팔라듐 나노선 성장을 위해 산화막(SiO_2)이 증착된 p-type 실리콘 웨이퍼를 이용하였다. 실리콘 기판의 표면 세정은 아세톤 용액, 이소프로필알코올, 증류수를 사용하여 실시하였다. 세정이 완료된 실리콘 기판 위에 기존의 반도체 공정을 이용하여 간격이 8 μm 인 전극을 패터닝하고 열증착법으로 티타늄과 금을 증착시켜 최종적으로 전극을 형성하였다. 팔라듐 용액은 분말 상태인 PdCl_2 (palladium(II) chloride)를 증류수에 분산시키고 HCl 을 첨가하여 팔라듐 이온 용액을 제조하였다. 팔라듐 나노선 성장은 Fig. 2와 같이 형

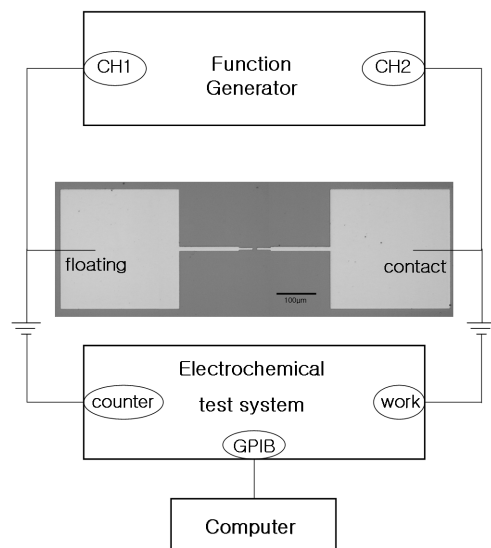


Fig. 2. 직류와 교류 전기장을 동시에 인가하기 위한 실험 방법의 개략도

성된 금 전극 사이에 팔라듐 이온 용액을 적하(dropping) 시키고 한쪽 전극에 직류와 교류 전기장을 인가하여 팔라듐 나노선을 성장 시켰다. 이때 다른 한쪽 전극은 부동 전극으로 유지시켜 나노선 성장이 완료 후에 과도한 전류의 흐름에 의한 열 발생을 최소화시켰다. 본 실험에서 인가된 직류전류는 1.0 μA 이었으며, DEP를 위한 교류전원은 function generator를 이용하여 주파수와 V_{pp} 를 각각 100 kHz -15 MHz, 및 1-10 V로 변화시켰다. 본 실험 방법에서 인가된 직류 전원은 팔라듐 나노선 성장을 가속시키는 역할을 하였고, 전기신호에 의해 나노선 성장 완료시점을 판별하도록 사용되었다. 본 연구에서 제안된 방법은 팔라듐 나노선이 형성된 후에도 과도한 전류가 흐르지 않기 때문에 나노선의 수율을 극대화 시킬 수 있었으며, 또한 직류 전원을 모니터링 함으로써 나노선 성장을 실시간으로 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 제작된 팔라

듐 나노선 소자의 I-V 특성을 파악한 후 완성된 소자를 컴퓨터로 제어하는 Multimeter와 연결시켜 일정 전류를 인가하면서 변하는 전압 값을 측정하는 방법으로 수소를 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 -1 μA 의 직류 전류를 인가한 상태에서 V_{pp} 를 10 V로 고정시킨 후 교류 주파수를 5.5 - 8 MHz로 변화시키면서 성장시킨 팔라듐 나노선의 전자현미경 사진들이다. 나노선이 교류 주파수의 증가에 따라 나노선의 가지들이 감소하였으며, 생성된 나노선들은 수십 나노미터 크기의 그래인들로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 교류 전압의 진폭이 커질수록 전극에 강한 전기장이 인가되면서 이온의 이동속도가 증가하게 되어 나노선 성장속도를 증가시키고 전극주변에 강한 전기장을 발생하였기 때문이다. 그리고 본 연구에서 제안된 방법은 팔라듐 나노선이 전극에서 성장이 완료되었을 때 두 금속전극 사이의 급격한 전압변화를 모니터링하여 성장의 종결점을 확인할 수 있었다.

Fig. 4(a)는 Fig. 3(c) 나노선에 대한 EDS 분석 결

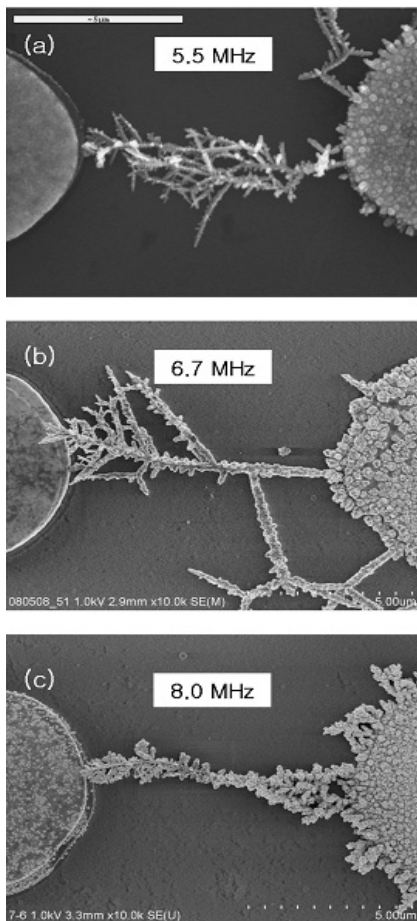


Fig. 3. 직류와 함께 인가된 교류의 주파수 변화에 따라 전기화학적으로 성장된 팔라듐 나노선. (a) 5.5 MHz, (b) 6.7 MHz, (c) 8.0 MHz

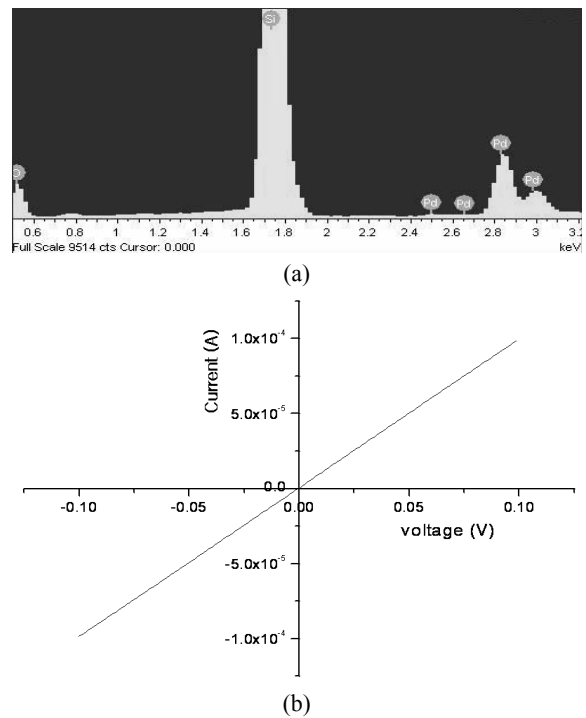


Fig. 4. 전기화학적으로 성장된 나노선의 EDS 분석 결과 (a) 및 나노선 소자의 일반적인 전류-전압 특성 (b)

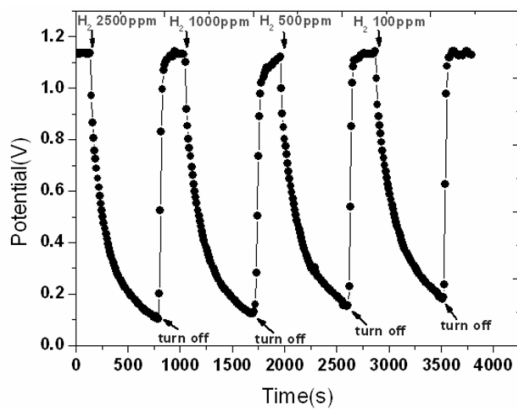


Fig. 5. 팔라듐 나노선 센서의 여러 수소 농도에 대한 응답

과이며 순수한 팔라듐 성분만이 검출되었음을 나타내며, 생성된 나노선의 저항은 Fig. 4(b)의 IV 곡선으로부터 대략 1 k Ω 정도로 금속전극들과 우수한 전기적 접촉 특성을 보였다. 또한, 한쪽 전극에만 직류 및 교류를 인가하였으므로, 나노선이 완성된 후에도 과도한 전류가 흐르지 않아 나노선을 이루고 있는 그래핀들에 손상을 최소화하였음을 알 수 있었다.

완성된 팔라듐 나노선 소자는 수소 검출 성능을 평가하기 위하여 100 ppm에서 2500 ppm의 수소를 검출하는 실험을 실시하였다. 본 실험에서 진행한 수소 농도는 공기 중에 수소가 누출되어 폭발하게 되는 한계점인 4%(40000 ppm)보다 작은 농도이다. Fig. 5는 실온 대기압 조건에서 성장된 팔라듐 나노선의 수소에 대한 응답을 측정된 결과이다. 나노선이 수소에 노출되었을 때 전기 저항이 감소하였으며, 그러한 이유로는 나노선 내부의 팔라듐 그래핀들이 수소와 결합하면서 부피 팽창현상이 일어나서 그래핀들간의 접촉이 개선되었기 때문이다. 수소가 공급되지 않을 때에는 나노선의 초기 저항으로 회복되어 수소 센서로 적합한 것으로 파악되었다. 본 실험에서 얻어진 팔라듐 나노선들은 실온에서 수소기체의 유무에 따라 비교적 빠른 응답시간들을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 반도체 공정을 이용해 형성한 마이크로 크기의 전극을 이용하여 전기화학반응으로 팔라듐 나노선들을 성장시켰다. 기존에 보고된 성장 방법들의 문제점들을 극복하기 위해 본 연구에서는 직류와 교류를 동시에 인가하고 한쪽 전극은 부동 전

극을 사용하는 방법을 고안하여 나노선의 손상을 방지하면서 나노선 센서를 제작할 수 있었다. 또한, 이 방법은 나노선 성장의 종료지점을 실시간으로 모니터링 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 성장된 나노선은 전자현미경 사진 분석을 통하여 수십 나노미터 크기의 팔라듐 그래핀들로 구성되어 수소센서에 적합함을 알 수 있었다. 최종적으로, 전기화학적 방법으로 성장된 팔라듐 나노선을 이용한 수소센서들은 응답시간과 회복속도가 우수한 수소검출 특성을 보였다. 향후 본 연구의 결과들은 수소연료전지 분야에서 상온에서 경제적으로 수소를 검출하기 위한 새로운 방향을 제시할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부의 출연금으로 수행한 특성화대학원사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. Wu J. J., and Liu S. C., "Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition", *Adv. Mater.*, vol. 14(3), 215-218(2002).
2. Favier F., Walter E. C., Zach M. P., Benter T. and Penner R. M., "Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays", *Science*, 293, 2227-2231(2001).
3. Tans S. J., Devoret. M. H., Dai H., Thess A., Smalley R. E., Geerligs L. J., and Dekker C., "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires", *Nature*, 386, 474-477(1997).
4. Pan Z. W., Dai Z. R., and Wang Z. L., "Nanobelts of semiconducting oxides", *Science*, 291, 1947-1949(2001).
5. Lu W. and Lieber C. M., "Nanoelectronics from the bottom up", *Nature Mater.*, 6, 841-850(2007).
6. Cui Y., Wei Q., Park H. K., Lieber C. M., "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species", *Science*, 293, 1289-1292(2001).
7. Star A., Gabriel J-C. P., Bradley K. and GrUner G., "Electronic detection of specific protein binding using nanotube FET devices", *Nano lett.*, vol. 3(4), 459-463 (2003).
8. Jo S.Y., Kang B. R., Kim J. T., Ra H. W. and Im Y. H., "The synthesis of single PdAu bimetallic nanowire: feasibility study for hydrogen sensing", *Nanotechnology*, vol. 21, 055604-055608, (2010).