

## 수소감지를 위한 고감도의 금속 나노선 센서에 관한 연구

안호명<sup>1</sup> · 서영호<sup>2</sup> · 양원재<sup>3</sup> · 김병철<sup>4\*</sup>

### A study on the highly sensitive metal nanowire sensor for detecting hydrogen

Ho-Myoung An<sup>1</sup> · Young-Ho Seo<sup>2</sup> · Won-Jae Yang<sup>3</sup> · Byungcheul Kim<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Digital Electronics, Osan University, Gyeonggi-do 447-749, Korea

<sup>2</sup>College of Liberal Arts, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

<sup>3</sup>Division of Maritime Transportation System, Mokpo National Maritime University, Mokpo 530-729, Korea

<sup>4\*</sup>Department of Electronic Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology(GnTECH), Jinju 660-758, Korea

#### 요 약

본 연구에서는 팔라듐(Pd) 나노선으로 구성된 센서의 고감도 수소검지능력에 대해서 조사하였다. 팔라듐 나노선은 알루미늄 양극 산화막(AAO: anodic aluminum oxide) 채널에 전기도금법을 이용하여 성장시켰으며, 수산화나트륨 수용액을 이용하여 나노선을 분리한 후 포토 리소그래피와 전자빔 리소그래피 공정 및 리프트오프 공정을 사용하여 금속나노선 수소센서를 제작하였다. 2%의 수소에서는 1.92%의 민감도가, 0.1%의 수소에서는 0.18%의 민감도가 변하는 고감도 특성을 얻었으며, 이는 팔라듐 나노선의 저항은 수소의 흡착과 탈착에 의존하기 때문이다. 따라서 상온에서 고감도 수소 가스 검출을 위하여 팔라듐 나노선이 응용될 수 있을 것으로 기대한다.

#### ABSTRACT

In this paper, we report on an investigation of highly sensitive sensing performance of a hydrogen sensor composed of palladium (Pd) nanowires. The Pd nanowires have been grown by electrodeposition into nanochannels and liberated from the anodic aluminum oxide (AAO) template by dissolving in an aqueous solution of NaOH. A combination of photo-lithography, electron beam lithography and a lift-off process has been utilized to fabricate the sensor using the Pd nanowire. The hydrogen concentrations for 2% and 0.1% were obtained from the sensitivities ( $\Delta R/R$ ) for 1.92% and 0.18%, respectively. The resistance of the Pd nanowires depends on absorption and desorption of hydrogen. Therefore, we expect that the Pd nanowires can be applicable for detecting highly sensitive hydrogen gas at room temperature.

**키워드** : 나노선, 수소센서, 고감도, 팔라듐, 전기도금법

**Key word** : Nanowire, Hydrogen sensor, Highly sensitive, Palladium, Electrodeposition

접수일자 : 2014. 02. 03 심사완료일자 : 2014. 08. 05 게재확정일자 : 2014. 08. 20

\* **Corresponding Author** Byungcheul Kim(E-mail:bckim@gntech.ac.kr, Tel:+82-55-751-3336)

Department of Electronic Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology(GnTECH), Jinju 660-758, Korea

**Open Access** <http://dx.doi.org/10.6109/jkiice.2014.18.9.2197>

print ISSN: 2234-4772 online ISSN: 2288-4165

©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.  
Copyright © The Korea Institute of Information and Communication Engineering.

## I. 서 론

최근, 환경오염과 화석에너지 고갈에 대한 우려로 저공해 대체에너지에 대한 관심이 높아지면서, 수소에너지에 대한 기대가 커지고 있다. 수소 연료의 이용 특히, 수소 연료 자동차의 상용화가 수 년 내로 이루어질 것으로 예상되고 있으며, 분산발전, 동력 등의 분야에 우선적으로 소비 확대가 이루어질 전망이다[1]. 수소는 물로부터 얻을 수 있으며, 연소시 공해물질이 발생되지 않는 친환경 에너지이다. 하지만, 일정량의 수소가 산소와 결합할 때 자연발화하거나, 폭발하는 성질이 있기 때문에, 수소 에너지의 개발과 함께 이의 안전한 사용에 대한 연구도 같이 진행 되어야 한다[2].

이를 위해서 수소의 누출을 조기에 알려 줄 수 있는 수소센서의 개발이 필요하다. 현재 연구된 수소센서는 촉매연소 또는 열선을 사용한 센서, 산화막, 알루미늄 질화 금속산화물 반도체 및 벌크 팔라듐(Pd), 백금(Pt)에 실리콘카바이드(SiC), 갈륨나이트라이드(GaN) 등을 이용하여 2극 구조의 쇼트키 장벽 다이오드를 사용한 센서 등 다양한 수소센서가 개발되어 있기는 하지만 크고 구조가 복잡하며 고가이거나, 300℃이상의 고온에서 동작하여 소비전력이 크고 수소에 대한 선택성이 떨어지는 등의 한계성을 지니고 있다[3-8]. 이에 그 성능을 최적화 할 수 있는 재료 및 구조에 대한 연구가 진행 중이며 대표적인 것으로는 나노기술을 소자에 응용하는 것과 나노재료를 센서재료로 사용하는 것이 있다. 현재까지 보고된 수소 센서의 스펙은 아래 표 1과 같다.

표 1. 수소센서의 스펙[1]

Table. 1 The specification of hydrogen sensor

용도	안전용	수소연료센서용
측정범위	0.1-10%	1-100%
정확도	정확도 5% 이내	
온도범위	-30 ~ +80℃	70-150℃,
Response Time	1초	t90 (0.1~1sec)
Lifetime	5년	
측정환경	상대습도 10-80%	작동환경 1-3atm
기타	Selectivity from other gases	10~30 mol% H <sub>2</sub> O, ~15% CO <sub>2</sub> , <1% CO, <1% CH <sub>4</sub> .

수소센서의 스펙을 좀더 높이기 위한 방법으로 나노 물질이 대두 되고 있는데, 나노물질은 그 입자가 너무 작아(수 ~ 수십 nm) 표면에 의한 물성이 극대화된 형태이기 때문에 표면반응에 의한 작용을 하는 촉매나 센서검지 물질에 있어서 매우 유리하고 이를 이용하면 센서의 초소형화가 가능할 뿐 아니라 초저전력 구동이 가능한 초고감도 센서 개발이 가능할 것으로 예상된다. 이와 같은 나노소재를 이용한 센서로서 F. Favier에 의해 팔라듐 나노입자를 이용하여 반응시간이 75 ms 인 수소 감지 센서가 보고되었다[9]. 팔라듐은 특이한 수소흡수특성 때문에 팔라듐-수소계는 금속-수소 계에서 수소저장, 촉매, 수소센서 등의 응용 측면에서 오랫동안 지속적인 관심을 받아왔다. 팔라듐의 수소흡수 및 탈착 메커니즘은 약 50년 전 Lewis[10]에 의해 연구되기 시작하였는데, 팔라듐-수소계의 압력-조성 등온선 및 수소 조성비와 전기적 저항의 상관성이 제시되었다. 그러나 대부분의 연구는 수소저장을 위한 전해질 충전 방식이었기 때문에 상압보다 높은 압력에서 얻어졌다. 근래에 와서 기체상태 방식이 연구되었지만, 팔라듐은 여전히 높은 압력 범위의 수소가스에 노출되었다[11-13].

최근, 팔라듐 나노입자를 선형적으로 배열시켜 수소 반응 여부에 따라 팔라듐 입자간의 거리변화에 의한 저항변화 특성을 이용한 것이 보고 되고 있는데, 이는 임계 수소 검출 농도가 약 2.25% 정도로 매우 높다는 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 팔라듐 나노선을 전기도금법을 사용하여 알루미늄 양극산화 형판(型板)에 성장시켰다. 성장된팔라듐 나노선 다발에서 분산공정 통해 단일 팔라듐 나노선을 추출하였으며, 포토리소그래피와 전자빔 리소그래피를 이용하는 소자공정을 거쳐 초소형 단일 팔라듐 나노선 수소센서를 제작하여 그의 검출특성을 조사하였다.

## II. 이 론

수소센서에는 팔라듐이나 팔라듐 합금이 많이 사용되고 있다. 팔라듐은 수소에만 선택적으로 반응하기 때문이다. 하나의 수소 분자가 팔라듐 표면에 노출되면 두 개의 수소 원자(2H)로 분리되고 수소원자가 팔라듐

내부에 확산되면 팔라듐의 부피가 늘어난다. 이로 인하여 팔라듐 내부의 자유 전자의 농도가 감소하게 되어 팔라듐의 전기적 특성이 변화한다. 수소 가스에 노출된 팔라듐은 PdH<sub>x</sub>로 분자 구조가 바뀌게 되어 순수한 팔라듐과는 다른 성질을 갖게 된다. 팔라듐은 금속으로 복소 유전률을 가지며 수소에 노출되면 유전률의 실수부와 허수부 크기가 모두 감소하며 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\epsilon(c) = h(c)\epsilon(0) \quad (1)$$

식 (1)은 실험적으로 얻어진 식이다. 여기서 c는 수소의 농도를 의미하며 h(c)는 수소상수로서 수소의 농도가 증가하면 비선형적으로 감소하는 것으로 알려져 있다. (0)는 수소가 없을 때 팔라듐의 복소 유전율이다. 수소에 노출된 팔라듐 PdH<sub>x</sub>는 수소 농도, 온도 및 필름의 두께에 따라 두 가지의 고체 상, 즉 α상과 β상을 가진다. α 상은 수소 농도가 낮을 때 나타나는 상이며 수소 농도가 높아지면 β상으로 바뀐다[14].

### III. 실험

팔라듐 나노선 성장은 기공(pore)의 크기가 200 nm 인 알루미늄 양극 산화막 형판 내에 전기도금법을 사용하여 성장하였다. 팔라듐 수용액은 탈이온수에 PdCl<sub>2</sub>, HCl을 첨가하여 제조하였으며, 기준전극은 Ag/AgCl을, 상대전극 탄소를 사용하여, 기준전극에 대해 0.1 V를 인가하여 팔라듐 나노선을 성장하였다. 제작된 소자의 4-단자 전기저항 측정을 위해 박막 표면과 인쇄회로기판을 가는 금선으로 연결하고, 인쇄회로기판을 측정용 체임버 안에 장착하였다. 기체는 질량흐름 조절기로 조절하여 기체 주입구를 통해 체임버 안으로 들어가고, 방출구를 통해 바깥으로 빠진다. 방출구에는 역류방지 밸브가 장치되어 체임버 안이 상압보다 높을 경우 기체가 바깥으로 빠져 나오게 되므로 체임버 안은 상압으로 유지된다. H<sub>2</sub>의 농도는 N<sub>2</sub>와 혼합하여 조절하였다[10].

그림 1 (a)는 팔라듐 나노선을 성장시킨 알루미늄 양극 산화막 형판의 주사전자현미경 단면 이미지를 보여

주고 있다. 팔라듐 이 채워진 알루미늄 양극 산화막을 NaOH 용액을 사용하여 알루미늄 양극 산화막층을 제거하고, 단일 팔라듐 나노선을 추출하여 포토리소그래피를 통해 외부 전극이 형성되어 있는 산화막 기판위에 분산하였다.

분산된 단일 팔라듐 나노선은 좌표 분석을 통해 전자빔리소그래피 공정을 이용하여 나노선상에 전극을 형성하여 그림 1 (b)에 주사전자현미경사진으로 나타내었다. 챔버내에 수소 가스와 질소가스를 혼합하여 수소의 농도를 2% 에서부터 0.1% 까지 변화를 주면서 주입하였으며, 이에 따른 팔라듐 나노선의 저항 변화를 측정하였다. 측정 시 10 μA ~ 100 μA의 직류 전류를 인가하였으며 모든 실험은 상온에서 챔버내 압력을 상압으로 유지시킨 상태로 수행하였다.

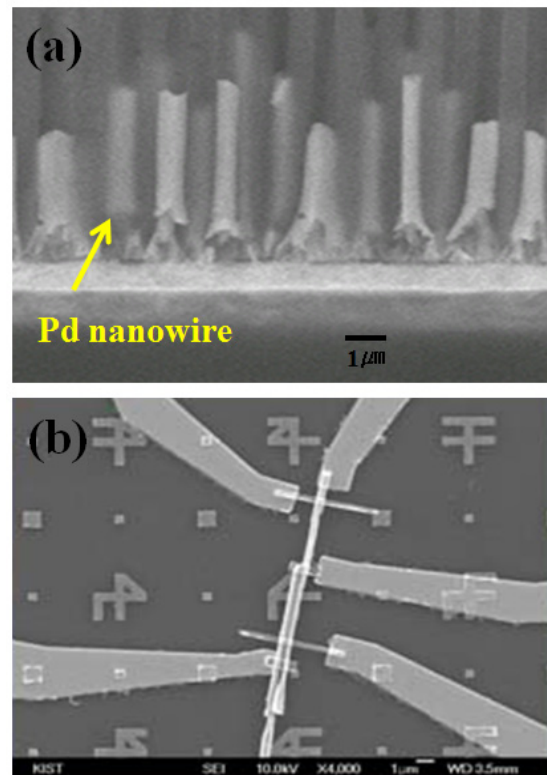


그림 1. SEM 이미지 (a) 팔라듐 나노선 어레이 (b) 제작된 팔라듐 나노선을 가진 가스 센서 소자  
Fig. 1 SEM images of (a) Pd nanowires arrays (b) fabricated gas sensor devices with Pd nanowires

#### IV. 결과 및 고찰

그림 2는 단일 팔라듐 나노선의 수소 2%에서의 응답 특성을 보여주고 있다.

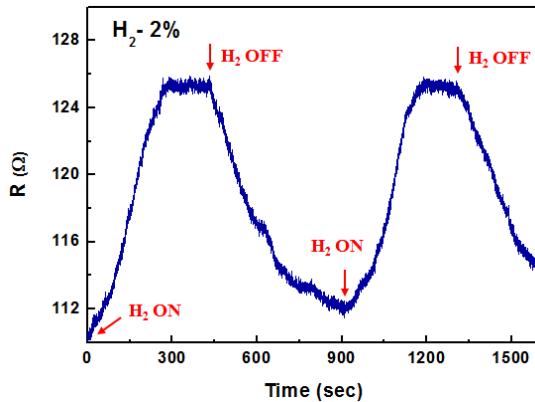


그림 2. 2% 수소에서 팔라듐 나노선의 센서 저항 대 시간 반응  
Fig. 2 Sensor resistance versus time response of Pd nanowires at 2% H<sub>2</sub>

제작된 샘플에 수소가스를 주입하면 저항이 0에서 300초 후에 124 Ω로 증가하고 수소주입을 중단하면 900초 후에 113 Ω로 감소한다. 즉, 수소에 노출되면 팔라듐 나노선의 저항이 약 11% 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 저항의 증가는 팔라듐에 침투된 수소 원자가 전자의 흐름을 방해하는 요인으로 작용하기 때문에 일어나는 현상이다. 팔라듐 나노선이 수소가스에 노출되면 팔라듐 주위의 수소압과 팔라듐에서의 수소압의 차이로 인해 수소분자가 팔라듐 표면에 흡착되고, 흡착된 수소분자는 표면에너지를 낮추기 위해 수소원자로 분해되어 팔라듐 내부로 확산하게 된다. 확산된 수소원자는 면심입방 구조를 갖는 팔라듐(α-상)의 침입형 자리로 침투하여 PdH<sub>x</sub>를 형성하게 된다. 침투된 수소원자는 침입형 자리에 불규칙하게 분포하면서 수소원자 주위에 변형에너지를 야기시킨다. 고용된 수소원자가 너무 많아져 한계 고용도에 도달하면 변형에너지가 너무 커져 이를 낮추기 위해서 수소원자는 침입형 자리에 규칙적으로 재배열되어(β-상) 팔라듐의 모든 침입형 자리를 차지하게 된다. 따라서 팔라듐의 침입형 자리를 차지한 수소원자로 인해 전자의 산란이 증가되어 저항의 증가를 가져오게 된다.

그림 3은 수소농도를 2%에서 0.1%까지 낮추면서 측정된 단일 팔라듐 나노선 수소센서의 민감도를 나타낸다. 수소가스는 대기 중에 4%가 노출되면 폭발 위험이 있기 때문에 극소량의 수소도 검출해 낼 수 있는 능력은 매우 중요하다. 수소 노출 시 초기저항에 대한 박막의 상대적 저항 변화는 민감도(S)라고 하며, 식 (2)과 같이 나타낼 수 있다.

$$S = \frac{\Delta R}{R} \times 100(\%) \quad (2)$$

여기서 R은 수소 가스에 노출되었을 때의 저항이다. 수소에 노출시키기 전 초기저항 값을 기준으로 계산된 민감도 그림 3의 y축에 나타나 있다. 반응시간(T90)은 수소화 과정에 걸리는 시간으로, 주어진 수소농도에서 전체 저항변화의 90%에 도달할 때의 시간으로 정의된다[10]. 그림 3에서 보는 바와 같이 단일 팔라듐 나노선으로 제작된 수소센서는 0.1% (1000 ppm)의 수소도 검출해 내는 고감도 특성을 나타내고 있다. 또한 수십 μA의 전류를 흘려주어 특성을 측정하기 때문에 수 nW에 불과한 초저전력 구동이 가능하다. 마지막으로, 2%에서 0.1%까지의 수소농도에 대한 응답특성이 매우 우수한 직진성을 나타내는데, 이는 수소가스 검출센서 뿐만 아니라 농도센서로의 응용가능성을 보여준다.

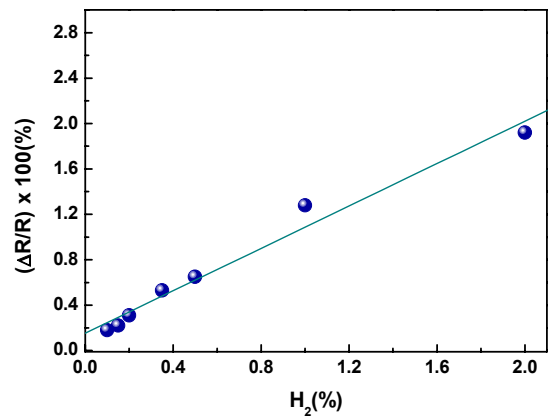


그림 3. 수소 농도를 2%에서 0.1% 범위에서 팔라듐 나노선의 민감도  
Fig. 3 Sensitivity of Pd nanowire with H<sub>2</sub> concentration ranging from 2% to 0.1%

## V. 결 론

본 연구에서는 전기도금법으로 팔라듐 나노선이 채워진 알루미늄 양극 산화막에서 단일 팔라듐 나노선을 추출하여 초소형 단일 팔라듐 나노선 수소센서를 제작하였다. 제작된 수소센서를 수소에 노출하면 팔라듐 나노선의 저항이 약 11% 증가하는 현상을 관찰할 수 있는데, 이는 팔라듐에 침투된 수소 원자가 전자의 흐름을 방해하는 요인으로 작용하기 때문에 일어나는 현상이다. 또한, 상온에서 2%에서부터 극미소량인 0.1% (1000 ppm)까지 수소농도의 변화를 주어가며 가스검지 특성을 조사한 결과 우수한 직진성을 갖는 응답특성을 관찰하였으며, 특히 수 nW의 전력만으로도 0.1 %의 수소 가스량도 정확히 검지해 내는 초고감도, 초저전력 특성을 나타내었다. 따라서 상온에서 고감도 수소 가스 검출을 위하여 팔라듐 나노선이 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 2013년도 오산대학교 교내 학술연구 조성비 지원본부의 지원에 의하여 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사드립니다.

## REFERENCES

- [ 1 ] Sang Do Han, Su Kwon Lee, Hyeoun Sik Jung, "Trend of Hydrogen sensor technology," *Hydrogen Information*, vol. 1, p. 1, 2004.
- [ 2 ] T. Hüberta, L. Boon-Brettb, G. Blackb, U. Banacha, "Hydrogen sensors—a review," *Sens. Actuators B*, vol. 157, p. 329, 2011.
- [ 3 ] Ivan Rýgera, Gabriel Vankoa, Tibor Lalinskýa, Pavol Kunzoa, Martin Valloa, Ivo Vávraa, Tomáš Plecenikb, "Pt/NiO ring gate based Schottky diode hydrogen sensors with enhanced sensitivity and thermal stability," *Sens. Actuators B*, vol. 202, p. 1, 2014.
- [ 4 ] Da Chena, Jing Jing Wangb, De Hua Lia, Yan Xua, "Hydrogen sensor based on Pd-functionalized film bulk acoustic resonator," *Sens. Actuators B*, vol. 159, p. 234, 2011.
- [ 5 ] Cuili Xianga, Zhe She, Yongjin Zoua, Jun Chenga, Hailiang Chu, Shujun Qiu, Huanzhi Zhang, Lixian Sun, Fen Xua, "A room-temperature hydrogen sensor based on Pd nanoparticles doped TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Ceramics International*, vol. 128, p. 354, 2014.
- [ 6 ] E. A. Crespo, M. Ruda, S. R. de Debiaggi, E. M. Bringa, F. U. Braschi, G. Bertolino, "Hydrogen absorption in Pd nanoparticles of different shapes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 14831, 2012.
- [ 7 ] J. Y. Kim, B. P. Gila, C. R. Abernathy, G. Y. Chung, R. Ren, S. J. Pearton, "Comparison of Pt/GaN and Pt/4H-SiC gas sensors," *Solid-State Electronics*, vol. 47, p. 1487, 2003.
- [ 8 ] J. Y. Kim, F. Ren, B. P. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, "Reversible barrier height changes in hydrogen-sensitive Pd/GaN and Pt/GaN diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 739, 2003.
- [ 9 ] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner, "Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays," *Science*, vol. 293, p. 2227, 2001.
- [ 10 ] F. A. Lewis, "The Palladium Hydrogen System," *Academic Press*, 1967.
- [ 11 ] Eunsongyi Lee, Jun Min Lee, Kye Jin Jeon, and Wooyoung Lee, "Hysteresis Behavior in Electric Resistance-hydrogen Concentration of Pd Thin Films," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, vol. 47, p. 372, 2009.
- [ 12 ] Y. Sakamoto, K. Takai, I. Takashima, and M. Imada, "Electrical resistance measurements as a function of composition of palladium - hydrogen(deuterium) systems by a gas phase method," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 8, p. 3399, 1996.
- [ 13 ] Y. Sakamoto, and I. Takashima, "Hysteresis behaviour of electrical resistance of the Pd - H system measured by a gas-phase method," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 8, p. 10511, 1996.
- [ 14 ] Kwang Taek Kim†, Son Oc Park, Hwangbo Seung, and Jae Pyung Mah, "Hydrogen Detection System Based on Pd Coated Single Mode Fiber Sensor," *Hankook Kwanghak Hoeji*, vol. 18, p. 389, 2007.



**안호명(Ho-Myoung An)**

2001년 2월 : 광운대학교 전자재료공학과 (공학사)  
2003년 2월 : 광운대학교 전자재료공학과 (공학석사)  
2009년 2월 : 광운대학교 전자재료공학과 (공학박사)  
2009년 3월 ~ 2013년 2월 : 고려대학교 전기전자전파공학과 연구교수  
2013년 3월 ~ 현재 : 오산대학교 디지털전자과 조교수  
※관심분야 : 반도체 소자, 비휘발성메모리, 광소자, 산화물반도체



**서영호(Young-Ho Seo)**

1999년 2월 : 광운대학교 전자재료공학과 (공학사)  
2001년 2월 : 광운대학교 전자재료공학과 (공학석사)  
2004년 8월 : 광운대학교 전자재료공학과 (공학박사)  
2005년 9월 ~ 2008년 2월 : 한성대학교 조교수  
2008년 3월 ~ 현재 : 광운대학교 교양학부 부교수  
※관심분야 : 실감미디어, 2D/3D 영상 신호처리, 디지털 홀로그램, SoC 설계



**양원재(Won-Jae Yang)**

1990년 2월 : 한국해양대학교 항해과 (공학사)  
1999년 2월 : 한국해양대학교 해사수송과학 (공학석사)  
2002년 8월 : 한국해양대학교 해사정보공학 (공학박사)  
2004년 3월 ~ 현재 : 목포해양대학교 해상운송시스템학부 부교수  
※관심분야 : 인간공학, 인간심리, 정보시스템



**김병철(Byungcheul Kim)**

1988년 2월 : 광운대학교 전자재료공학과 (공학사)  
1990년 2월 : 광운대학교 전자재료공학과 (공학석사)  
2001년 2월 : 광운대학교 전자재료공학과 (공학박사)  
2007년 1월 ~ 2008년 1월 : 애리조나주립대학교 방문교수  
2001년 9월 ~ 현재 : 경남과학기술대학교 전자공학과 교수  
※관심분야 : 전하트랩 플래시메모리, LED 전원회로 설계