

PdO 박막의 환원과 환원된 Pd박막의 수소 감지 특성

이영택 · 김연주 · 이준민 · 조진현 · 이우영*

연세대학교 신소재공학과

A Reduction Process of Palladium Oxide Thin Films and Hydrogen Gas Sensing Properties of Reduced Palladium Thin Films

Young Tack Lee, Yeon Ju Kim, Jun Min Lee, Jin Hyoun Joe, and Wooyoung Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Abstract : This study reports a novel method of fabricating highly sensitive hydrogen gas sensors based on PdO thin films. The PdO thin films with a thickness of 40 nm were deposited on Si substrates under Ar and O₂ ambient conditions using a reactive dc magnetron sputtering system. Considerable changes in the resistance of the palladium oxide thin films were observed when they were initially exposed to hydrogen gas, as a result of the reduction process. The sensitivity of the PdO thin films was found to be as high as 90%. After the thin films were exposed to hydrogen gas, the nano-sized cracks were discovered to have formed on the surface of the PdO thin films. These types of nano-cracks that formed on the deoxidized PdO thin films are known to play a key role in causing a four-fold reduction of the response time of the absorption process. The results of this study demonstrate that deoxidized PdO thin films can be applied for use in the creation of high-sensitivity hydrogen sensors.

(Received November 16, 2009)

Keywords : hydrogen absorbing materials, sputtering, hydrogen, scanning electron microscopy (SEM), microstructure

1. 서 론

최근 들어 지구 온난화로 인한 환경 문제에 대해 세계 각국의 관심이 고조되고 있는 가운데 새로운 청정 에너지를 개발하고자 많은 노력을 기울이고 있다. 현재 전 세계적으로 에너지 산업 분야에 있어 수소(H₂)를 차세대 연료로 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으며 미래의 가장 중요한 대체 에너지 중 하나로 인식되고 있다 [1]. 수소가 갖는 특징은 무공해의 친환경 에너지, 고효율 그리고 무궁무진한 자원의 에너지이라는 점이다. 그러나 수소의 기본적인 특성인 무색, 무취와 더불어 고풍발성이라는 문제점을 가지고 있기에 이를 해결하고자 고성능 수소센서 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [2].

현재 상품화된 수소센서로는 벌크 소재를 이용하고 있으며 이들 센서의 경우 가격이 매우 비싸고 크기가 커서 특히 수소연료전지가 우선적으로 적용되고 있는 자동차 분

야에 사용하는데 있어 매우 제한적이다. 이에 반도체 기술 및 나노 기술 등 첨단 과학기술을 기반으로 하는 소형화, 경량화 및 고성능 수소센서에 대한 요구가 점점 높아지고 있다. 최근 들어 수소센서의 성능을 향상시킬 수 있는 새로운 재료 및 구조에 대한 연구가 활발히 진행 중이며, 대표적으로 Pd(palladium, 팔라듐)에 나노 기술을 적용한 나노선 [3,4], 나노튜브 [5,6] 및 나노체인 [7,8] 등과 같은 나노 구조의 수소센서를 예로 들 수 있다. 위의 예를 통해 알 수 있듯이 수소를 감지하기 위해 Pd 나노 입자를 이용한 연구는 지난 수십 년 동안 활발하게 이루어져 왔다 [9].

Pd이 주목 받는 이유는 수소를 감지하기 위한 선택성과 반응 활성도의 측면에서 뛰어난 특성을 보여주는 재료로 알려져 있으며 [10-13], 수소저장합금으로 사용될 정도로 수소에 민감한 금속 중의 하나이기 때문이다 [14]. 또한, Pd은 자신의 체적의 약 700배의 수소를 흡착할 수 있는데, 이는 외부의 온도와 수소의 분압에 따라 결정된다. 이와 같은 특성을 나타내는 이유는 Pd에 수소가 흡착되고

*Corresponding author: Wooyoung Lee

[Tel: +82-2-2123-2834, E-mail: wooyoung@yonsei.ac.kr]

확산되어 들어가면 Pd 결정의 격자 상수가 증가하여 Pd의 체적이 증가하기 때문이다. Pd-H 계는 함유된 수소 함량에 따라 두 가지 상을 가지는데 수소와 Pd의 비 (H/Pd)가 0.015 이하에서는 α상을 형성하고 0.61 이상에서는 β상을 형성한다 [15-17]. H/Pd가 0.015~0.61에서는 상전이가 일어나는 영역으로서 두 개의 상이 공존하게 된다. 또한, 실온에서 벌크 Pd은 수소 분압이 약 17 Torr에서 상전이가 일어나지만 박막형태의 Pd가 되면 상전이가 일어나는 수소 분압이 이보다 감소한다. Pd 박막이 벌크에 비해 반응시간이 짧다는 장점은 있으나 상업적으로 의미가 있는 수소 농도 0~4%(30.4 Torr)에서 반응성이 좋지 않다는 점이 문제이다. 또한, Pd 박막이 수소센서로서 응용되기 위해서는 수소 농도에 대한 선형성, 반응시간, 측정 가능한 농도 영역의 필요조건을 만족시켜야만 하는데 아직 그 단계에는 이르지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 PdO 박막의 수소 반응 특성을 조사하여 수소센서로서의 응용 가능성을 검토하고자 하였다. Pd은 본래 환원제의 촉매제로 사용되는 것이 일반적인데 PdO는 이와는 반대로 산화제의 촉매제로 사용된다. 즉, PdO는 다른 금속산화물에 비하여 환원되는 특성이 뛰어나기 때문에 상온에서도 수소를 만나 쉽게 환원이 일어나기에 박막 상태에서의 PdO에서도 Pd로 환원되면서 급격한 저항의 감소를 예상할 수 있다. 이러한 특성을 이용하기 위하여 리액티브 스퍼터링 증착법(Reactive DC Magnetron Sputtering System)을 이용하여 산소 분위기에서 PdO 박막을 증착하였고 [18,19], PdO 박막을 수소와 반응하게 하여 Pd 박막으로 환원되는 과정 [20,21]에서 나타나는 금속산화물(PdO)과 순수 금속(Pd)에서의 저항 차이를 4단계 측정법을 이용하여 박막의 전기적 특성 변화를 관찰하였다.

본 연구를 통하여 PdO 박막의 환원 반응을 전기적 신호로 전환하여 저항의 큰 변화를 측정함으로써 초고감도 수소 감지 특성을 확인하였을 뿐만 아니라, 기존의 순수한 Pd 박막과 비교하여 환원된 PdO 박막이 매우 뛰어난 수소 반응 특성을 가짐을 확인하였다.

2. 실험 방법

PdO 박막은 열산화층이 있는 Si(100) 기판 위에 99.99% Pd 타겟을 사용하여 4×10⁻⁸Torr의 초기 진공도(Base Pressure)에서 리액티브 스퍼터링 증착법(Reactive DC Magnetron Sputtering System)을 이용하여 제작하였다(그

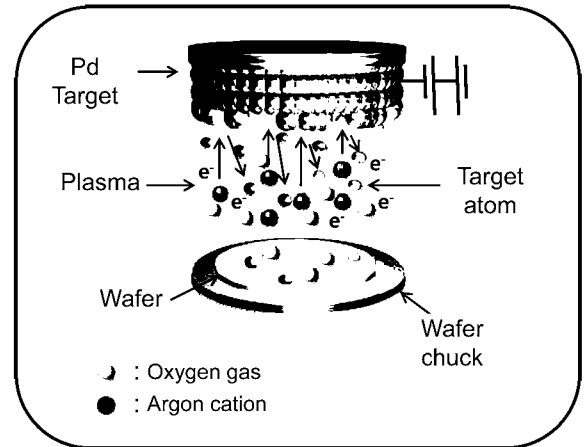


Fig. 1. Schematic of a reactive dc magnetron sputtering system.

림 1 참조). 아르곤(Ar)과 산소(O₂)의 분압은 정밀하게 공급되도록 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 조절하였으며, 공정 중에 공급되는 산소분율(f_{oxygen})은 아래 식 (1)과 같이 정의하였고, 제작된 PdO 박막을 PdO_{x%} 박막이라 표기하였다 [19].

$$f_{\text{oxygen}} = \frac{f_{\text{O}_2}}{f_{\text{Ar}} + f_{\text{O}_2}} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서 f_{Ar} 과 f_{O_2} 는 각각 Ar과 O₂의 유량을 의미하며, 두 가스의 총 유량은 22.5 sccm을 유지하였다. PdO 박막 제작 시 주의할 점은 산소분율(f_{oxygen})이 33.33% 이상이 되는 조건으로 제작된 박막은 공기 중 노출될 때 표면에 텔레폰 코드(Telephone Cord)의 패턴을 보이며 PdO 박막이 파괴된다는 것이다 [22](그림 2 참조). 텔레폰 코드는 부분적으로 박막과 기판 사이의 점착력(Adhesion Force)

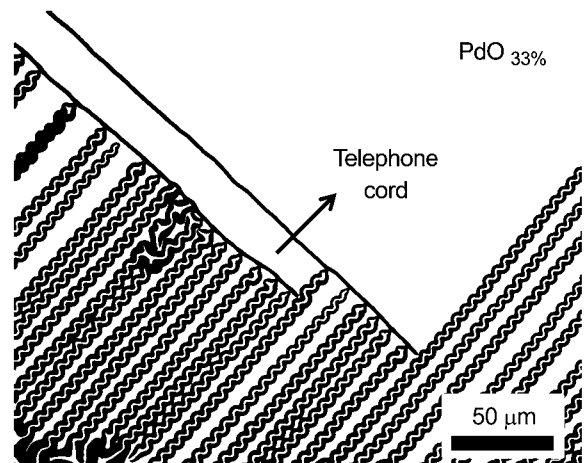


Fig. 2. Buckle delamination that along patterned strips of low adhesion between a PdO thin film and a silicon substrate showing the telephone cord morphology for wider strips.

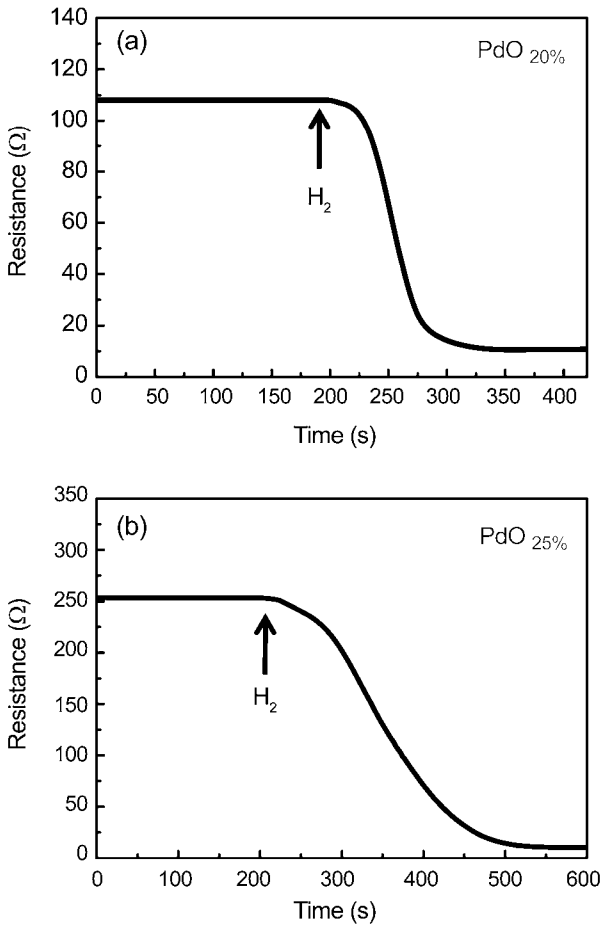


Fig. 3. Plots of the resistances of the PdO_{20%} and the PdO_{25%} samples during the reduction process. (a) and (b) are real time detection of the reduction processes of the PdO_{20%} and the PdO_{25%} samples, respectively.

이 약해지면서 주위에 상대적으로 높은 점착력을 가지는 지역이 발생하게 되고 이러한 점착력의 차이에 의해 압축 잔류응력이 발생하게 된다 [22]. 이러한 작용에 의해 박막과 기판이 박리되는 현상을 텔레폰 코드라 한다. 본 연구에서는 수소센서를 제작하기 위하여 공기 중에서 그림 2와 같은 텔레폰 코드가 발생하지 않는 산소분율, 즉 박막 파괴가 일어나지 않는 산소분율 33.33% 이하의 PdO 박막(산소분율 20%와 25%)에 대하여 수소 감지 특성을 관찰하였다. 두 샘플 모두 40 nm 두께로 제작되었으며, PdO 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 박막 표면에 와이어 본더(Wire Bonder)를 사용하여 일정한 간격으로 4개의 와이어를 일렬로 연결하였고 수소와 질소의 공급이 가능한 4단자 측정용 챔버 내에 샘플을 장착하여 수소에 노출되는 시점을 기준으로 PdO 박막의 전기적인 특성을 측정하였다. 장착된 샘플은 수소에 대한 반응을 측정하기 전

에 전류-전압 곡선(I-V Curve)을 측정함으로써 샘플의 동전 여부를 확인하였다. 전류 소스와 전압 측정 시스템은 LabView 프로그램과 GPIB(General Purpose Interface Bus) 인터페이스를 이용하여 제어하였다. 수소에 의해 환원된 Pd 박막 표면 구조의 변화는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

앞서 기술한 바와 같이 PdO_x% 박막은 공급되는 Ar과 O₂의 유량을 조절함으로써 리액티브 스퍼터링 증착법을 통해 제작되었다 [19]. O₂의 유량 비율이 증가함에 따라 PdO_x% 박막에서 x가 증가하게 된다. 이는 박막 내의 산소양을 증가시키고 초기저항을 함께 높이는 역할을 한다. 결국, 박막이 수소에 노출되면 초기 변화하는 저항 비율이 증가하고 더 많은 나노 크랙이 형성되게 된다. 반응 시간은 주어진 수소 농도에서 저항변화 최고치의 36.8%(=1/e)까지 도달한 시간으로 정의하였고 [23,24], 회복시간은 질소에 의해 저항변화가 완전히 안정되는 지점까지로 정의하였다 [25]. 이때의 민감도(Sensitivity, S)는 아래 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다 [26].

$$S(\text{Sensitivity}) = \frac{|R - R_0|}{R_0} \times 100(\%) \quad (2)$$

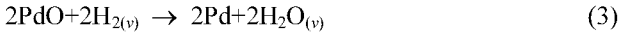
여기서, R₀는 초기 저항 값이고, R은 수소 노출에 의해 변화된 저항 값이다. 그림 3의 (a)와 (b)는 각각 PdO_{20%}와 PdO_{25%} 박막의 수소 노출에 의한 환원 반응 동안의 전기적 특성 변화를 보여주고 있다. PdO_{20%} 박막의 저항 변화는 108.6 Ω에서 10.6 Ω으로 급격하게 감소하였으며, 민감도는 90.2%였다. PdO_{20%} 박막이 순수한 Pd 박막으로 모두 환원되는데 걸리는 시간은 약 154초였고 반응시간은 53초였다. PdO_{25%} 박막에서도 초기 253 Ω에서 10.2 Ω으로 큰 저항변화를 보였으며, 민감도는 95.9%를 보였다. PdO_{25%} 박막이 모두 환원되는데 약 374초의 시간이 걸렸으며, 반응시간은 123초였다.

이러한 수소에 대한 민감도는 기존의 순수 Pd 박막을 이용하였을 때보다 무려 10배 이상 큰 민감도를 보이지만 비가역적인 반응이라는 점을 알 수 있었다. 두 샘플에서의 환원 반응에 대한 전기적 특성 비교 결과를 표 1에 나타내었다.

수소에 의한 PdO 박막의 환원 반응은 아래의 반응식 (3)으로 표현될 수 있는데,

Table 1. The electrical properties of the PdO_{20%} and the PdO_{25%} thin films in the reduction process.

Sample	R ₀ (Ω)	R (Ω)	Sensitivity (%)	Reaction time (s)
PdO _{20%} thin film	108.6	10.6	90.2	53
PdO _{25%} thin film	253.0	10.2	95.9	123



위의 반응에서 나타나는 특징적인 사항은 PdO의 산소 원자가 수소를 만나 기체 형태의 H₂O를 발생하게 되는데 이때 H₂O가 PdO 박막의 표면을 빠져나오면서 나노 크기의 균열(Nano-Crack, 나노크랙)을 생성한다는 것이다. 이러한 PdO 박막의 환원 반응 중 생성되는 나노크랙은 박막 제작 시 산소분율의 변화에 따라 그 크기와 밀도가 달라짐을 확인하였다(그림 4 참조).

그림 4는 리액티브 스퍼터링 증착법을 통해 제작된 PdO 박막의 수소 노출 후 환원 반응이 진행된 표면을 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰한 사진이다. 그림 4(a)와 그림 4(b)는 각각 산소분율이 20%와 25% 일 때의 수소

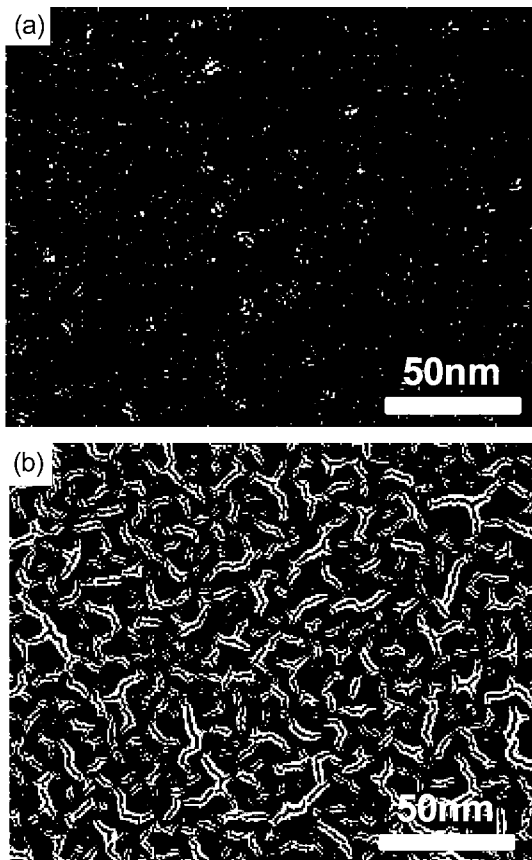


Fig. 4. SEM images showing (a) the surface of the Pd thin film and (b) the reduced PdO_{25%} thin film with the nano-cracks.

Table 2. The electrical properties of the pure and the nano-cracks formed Pd thin films.

Sample	R ₀ (Ω)	R (Ω)	Sensitivity (%)	Reaction time (s)
Pure Pd thin film	1.57	2.21	~ 41	66
nano-cracks formed Pd thin films (PdO _{25%})	7.55	9.27	~ 23	3

노출에 의한 환원 반응을 통해 박막 표면에 나노크랙이 형성된 정도를 보여주고 있다. 즉, 산소분율이 증가할수록 환원 반응 후 박막 표면에 생성되는 나노크랙의 크기는 커지고 밀도도 증가하였다. 또한, PdO 박막의 표면이 수소에 노출되면서 0~200초까지는 기판의 모서리 부분에서 나노크랙이 생성되었으며, 250초를 지나는 순간 기판의 모든 부분에 나노크랙이 형성됨을 관찰하였다. 산소분율(최대 33.3%)이 증가함에 따라 나노크랙의 크기와 밀도가 증가하게 되고 이에 대한 결과로 수소를 감지하는 능력은

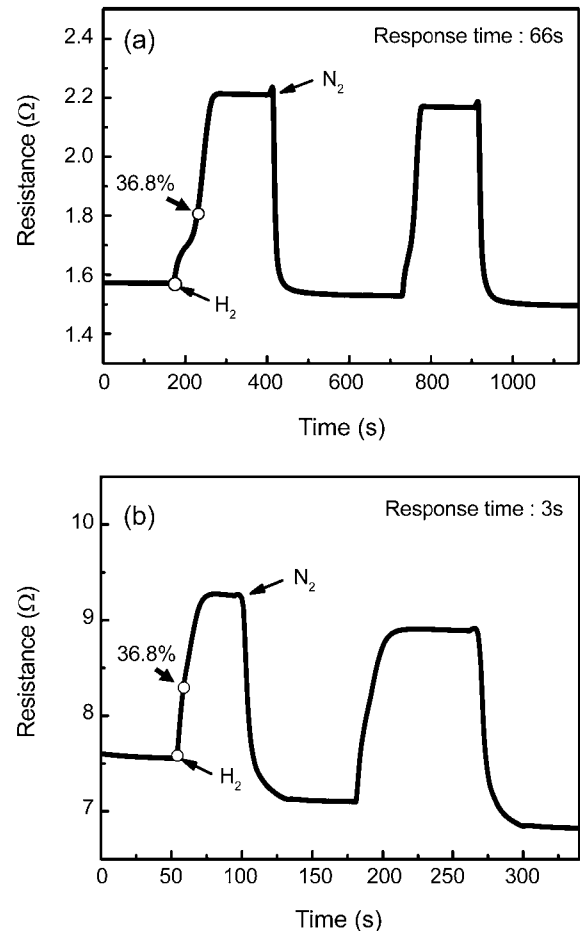


Fig. 5. Hydrogen sensing properties of (a) the pure Pd thin film and (b) the reduced PdO_{25%} thin film at the hydrogen concentration of 2%.

증가될 것으로 예상되는데, 이러한 이유는 무수히 많은 나노크랙을 가지는 Pd 박막은 표면적 대 부피의 비 (Surface-to-Volume Ratio)가 증가되기 때문이다. 이에 대한 연구 결과를 보면 반응 시간 및 민감도가 뛰어난 수소 센서로 이용될 수 있음을 확인하였다(표 2 참조).

그림 5는 스퍼터링 증착법에 의해 제작된 40 nm 두께의 순수한 Pd 박막과 나노크랙이 생성된 Pd 박막에 대한 전기적 특성 측정 결과로서 수소와 질소 분위기에서의 전기적 특성 변화를 관찰한 것이다. 그림 5(a)는 순수한 Pd 박막에 2% 수소와 질소 분위기에 노출시켰을 때의 전기적 특성 변화를 보여준다. 초기 저항은 1.57 Ω 이고 최대 저항은 2.21 Ω 으로 약 41%의 민감도를 나타냈으며 반응 시간은 66초였다. 그림 5(b)는 나노크랙이 생성된 Pd 박막(PdO_{25%}인 경우)에 대한 수소 감지 결과로 반응곡선을 기준으로 초기 저항은 7.55 Ω 에서 최대 저항은 9.27 Ω 으로 증가하였으며, 반응시간이 3초였다. PdO 박막의 수소 환원 반응에 의해 나노크랙이 생성된 Pd 박막의 경우 반응시간은 순수한 Pd 박막보다 약 20 배 이상 향상되었고, 회복시간은 나노크랙이 생성된 박막의 경우 약 8초이고 순수한 Pd 박막의 경우 약 10초 정도를 보였다. 수소와 질소 분위기에서의 순수 Pd 박막과 나노크랙이 생성된 Pd 박막에서의 전기적 특성 비교 결과를 표 2에 정리하였다.

나노크랙이 생성된 Pd 박막의 경우 수소가 흡착되는 시간(반응시간)이 매우 단축됨을 확인할 수 있었는데, 이는 나노크랙이 생성되면서 표면적 대 부피의 비가 증가함으로써 수소와 반응할 수 있는 Pd의 표면이 넓어지므로 수소를 흡착할 수 있는 영역이 증가하여 순수한 Pd 박막보다 훨씬 향상된 반응 속도를 갖는 수소센서로 사용될 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 리액티브 스퍼터링 증착법(Reactive DC Magnetron Sputtering System)을 이용하여 서로 다른 산소 분위기(산소분율 20% 및 25%) 하에서 제작된 PdO_{x%} 박막의 수소 감지 특성을 조사하였다. PdO 박막의 경우 환원 과정에서 관찰되는 저항의 큰 변화는 비가역적인 반응이지만 1회 사용으로 높은 반응도를 요구하는 수소센서로의 적용이 가능하며, 이때 박막 표면에 발생하는 나노크랙은 Pd의 표면적을 증가시키는 역할을 하여 Pd의 수소 감지 특성을 현저히 향상시킴을 관찰하였다. 나노크랙이 생성된 Pd 박막의 경우 수소 감지 특성은 순수한 Pd 박

막에 비하여 수소 흡착 시 20배 빠른 반응시간을 보이므로 이러한 특성을 기반으로 하여 수소센서의 성능을 한층 더 향상시킬 수 있음 확인하였다. 나노크랙의 크기는 PdO 박막 제작 시 산소분율을 조절함으로써 크기 조절이 가능하며, 또한 나노크랙의 크기와 밀도의 차이에 의해 수소 감지 특성이 변화함을 확인하였다. 본 연구의 중요한 결과로서 PdO_{x%} 박막을 수소에 노출시키면 수소에 의한 환원 반응에 의해 현저한 저항의 감소를 가져오고 이를 통해 수소센서로서의 적용 가능성을 확인하였을 뿐만 아니라, 환원 반응에 의해 나노크랙이 생성된 Pd 박막인 경우에도 매우 우수한 수소 감지 특성을 확인하였다. 본 연구에서 얻어진 결과로부터 PdO 박막은 고성능 수소센서로의 응용이 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소 과제 국방나노응용특화센터사업, 2009년도 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구(2009-0093823), 2008년도 과학재단 특정기초연구사업(R01-2008-000-21078-0) 및 서울시 연구사업 개발 사업(10816)에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

1. M. Z. Jacobson, W. G. Colella, and D. M. Golden, *Science* **308**, 1901 (2005).
2. J. L. Kevin, A. Z. Isaac, L. C. Kenneth, M. D. Sinisa, and A. L. Cindy, *J. Loss Prev. Process Ind.* **13**, 377 (2000).
3. M. H. Yun, N. V. Myung, R. P. Vasquez, C. Lee, E. Menke, and R. M. Penner, *Nano Lett.* **4**, 419 (2004).
4. Y. H. Im, C. Lee, R. P. Vasquez, M. A. Bangar, N. V. Myung, E. J. Menke, R. M. Penner, and M. H. Yun, *Small*, **2**, 356 (2006).
5. F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, and R. M. Penner, *Science* **293**, 2227 (2001).
6. M. Z. Atashbar and S. Singamaneni, *Sensors Actuators B*, **111/112**, 13 (2005).
7. J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai, *Adv. Mater.* **13**, 1384 (2001).
8. Y. Sun and H. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 213107 (2007).
9. J. C. Barton, F. A. Lewis, and I. Wwdwar, *Bull. Mater. Sci.* **22**, 999 (1999).
10. T. B. Flanagan and W. A. Oates, *Science* **21**, 269 (1991).
11. G. A. Frazier and R. Glosser, *J. Less-Common Metal.* **74**, 89 (1980).
12. E. Wicke and G. H. Nemst, *Ber. Bunsenges Physik Chem.*

- 68, 224 (1964).
13. F. A. Lewis, *The Palladium Hydrogen System* (London: Academic), (1967).
 14. M. Y. Song, D. S. Ahn, I. H. Kwon, and H. J. Ahn, *Met. & Mater.* **5**, 485 (1999).
 15. Y. Sakamoto, K. Takai, I. Takashima, and M. Imada, *J. Phys.; Condens. Matter.* **8**, 3399 (1996).
 16. A. L. Cabrera and R. Aguayo-Soto, *Catal. Lett.* **45**, 79 (1997).
 17. Y. Okuhara, Y. Imai, Y. Noguchi, and M. Takata, *Bull. Mater. Sci.* **22**, 999 (1999).
 18. T. Arai, T. Shima, T. Nakano, and J. Tominaga, *Thin Solid Films* **515**, 4774 (2007).
 19. G. Ketteler, D. F. Ogletree, H. Bluhm, H. Liu, E. L. D. Hebenstreit, and M. Salmeron, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 18269 (2005).
 20. V. A. Karagounis, C. C. Liu, M. R. Neuman, L. T. Romankiw, P. A. Leary, and J. J. Cuomo, *IEEE Trans. Biomed. Eng. BME* **33**, 113 (1986).
 21. S. C. Su, J. N. Carstens, and A. T. Bell, *J. Catal.* **176**, 125 (1998).
 22. M. W. Moon, K.-R. Lee, K. H. Oh, and J. W. Hutchinson, *Acta. Mater.* **52**, 3151 (2004).
 23. K. J. Jeon, M. H. Jeun, E. Lee, J. M. Lee, K. I. Lee, P. V. Allmen, and W. Lee, *Nanotechnology* **19**, 495501 (2008).
 24. K. J. Jeon, J. M. Lee, E. Lee, and W. Lee, *Nanotechnology* **20**, 135502 (2009).
 25. Y. Sun, H. H. Wang, and M. Xia, *J. Phys. Chem. C.* **112**, 1250 (2008).
 26. E. Lee, J. M. Lee, K. J. Jeon, and W. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **47**, 372 (2009).