

팔라듐 나노구조 형상에 따른 크랙 발생 경향과 수소 감지 성능 비교

이재신*, 최광욱, 서민호, 유재영, 조민승, 윤준보
 KAIST 전기 및 전자공학부
 E-mail: jslee@3dmems.kaist.ac.kr

Comparison of Crack Generation Tendency and Hydrogen Sensing Performance According to the Shape of Palladium Nanostructures

Jae-Shin Lee*, Kwang-Wook Choi, Min-Ho Seo, Jae-Young Yoo, Min-Seung Jo, and Jun-Bo Yoon
 School of Electrical Engineering, KAIST

Abstract

Palladium is attracting great attention as a sensing material for hydrogen because it is highly selective and sensitive to hydrogen gas even at low power consumption. In this study, we fabricated palladium nanostructures (simple thin film, nanograting film, nanowire array) using a periodic nanograting substrate, and compared the cracking tendency and the performances as hydrogen sensors. Among those palladium nanostructures, palladium nanograting films have showed stable hydrogen sensing over a wide concentration range, since they can form directional cracks with various widths while having various current transmission paths.

Keywords: Palladium (팔라듐), Crack (크랙), Hydrogen detection (수소 감지), Nanograting film (나노그레이팅 필름), Nanowire (나노와이어)

1. 서론

최근 수소는 차세대 에너지원으로써 매우 각광받고 있다. 하지만 공기중에 수소가 일정 농도를 넘어설 경우 (4% LEL) 폭발성 및 가연성을 띄기 때문에 수소의 농도를 빠르고 민감하게 감지할 수 있는 센서가 필요하다. 팔라듐 수소 센서는 수소에 대한 반응 선택성이 뛰어나며, 상온에서도 민감한 반응을 보이기 때문에 위와 같은 요구에 적합한 센싱 물질이다. 최근의 고민감도 팔라듐 수소 센서는 대부분 팔라듐이 수소와 반응할 때 부피 팽창이 발생하는 점을 이용하여, 팔라듐에 미세한 크랙(crack)을 발생시키고 그 크랙이 부피 팽창에 의해 닫힘으로부터 얻어지는 저항 변화를 통해 수소를 감지하는 방식을 사용한다 [1]. 그러나 대부분 부피 팽창 과정에서 무작위적으로 발생하는 크랙을 사용하고있고, 크랙이 발생하는 경향을 예측하여 디자인에 적용한 연구 사례는 매우 드물다.

본 연구에서는 기판에 수십 나노미터의 주기적 요철을 가지는 나노그레이팅 위에 팔라듐을 증착하여 팔라듐 나노구조를 형성하고, 이러한 나노구조가 크랙의 발생 경향과 수소 감지 성능에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하였다.

2. 본론

2.1. Methods

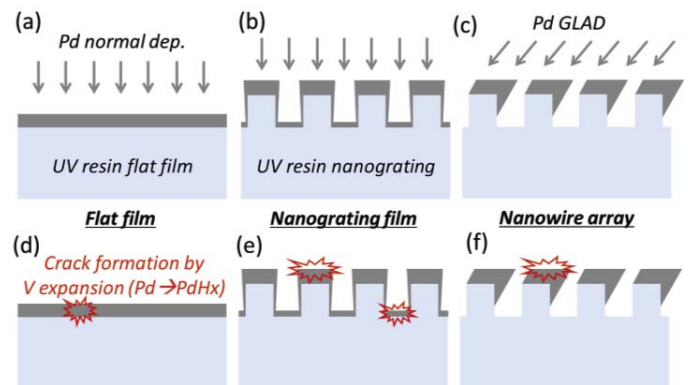


Figure 1. 제작 방법 및 크랙 발생 경향 예측. (a, d) 단순 증착을 통한 Flat Pd film. 무작위적 크랙. (b, e) 나노그레이팅 기판 위 수직 방향 증착을 통한 나노그레이팅 필름. 돌출부 및 골 부분에서 모두 크랙. (c, f) 나노그레이팅 기판 위 경사 증착(Glancing angle deposition)을 통해 나노와이어 형성. 나노와이어가 끊어지는 방식의 크랙.

그림 1에 보여진 것과 같이 기판의 형태와 증착 각도 변화를 통해 3가지 다른 형태의 팔라듐 나노구조를 형성할 수 있다. 여기서 UV 경화성 레진 재질의 나노그레이팅은 본 연구진에서 개발한 대면적 나노그레이팅 형성 방법을 통해 제작하였다 [2]. 나노그레이팅은 일자형의 50 nm 너비 돌출 패턴이 100 nm의 주기로 배열된 형태를 가진다. 팔라듐은 2% 이상의 수소와 반응할 경우 약 3.5% 정도의 부피 팽창을 보이며 [3], 이러한 부피 팽창 시 기판과 팔라듐 사이에서 발생하는 스트레스에 의해 크랙이 형성된다. 팔라듐과 기판의 구조에 따라 부피 팽창 시의 스트레스 분포가 달라지기 때문에, 다른 형태의 나노구조를 형성하게 된다. 단순 박막은 무작위적인 크랙이 형성되며, 나노그레이팅 필름과 나노와이어는 나노그레이팅 패턴의 긴 방향에 대해 수직인 크랙이 형성될 것으로 예상할 수 있다 (그림 2-(f) 참고).

저항 및 수소 감지 성능은 제작된 팔라듐 나노구조의 양단에 금 전극을 형성하여 측정하였다. 팔라듐 나노그레이팅 필름과 팔라듐 나노와이어의 경우 모두 나노그레이팅의 패턴 길이 방향으로 이격된 전극을 형성하였다.

2.2. 결과

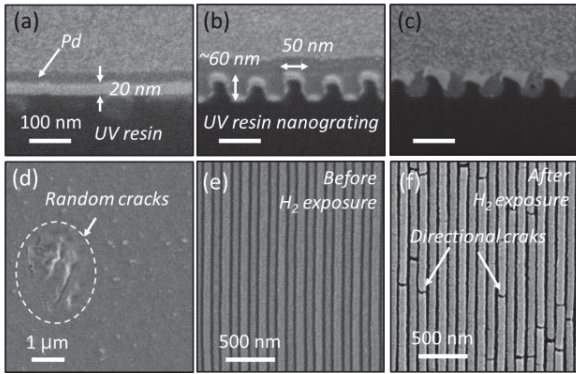


Figure 2. 제작된 팔라듐 나노구조의 Side & Top SEM. (a) 박막. (b) 나노그레이팅 필름. (c) 나노와이어. (d-f) 수소 노출 후 크랙. (d) 박막에서의 무작위적 크랙. (e) 수소 노출 전 나노그레이팅 필름. (f) 수소 노출 후 나노그레이팅 필름.

그림 2는 기판 종류와 증착 각도에 따라 다른 형태로 구현된 팔라듐 나노구조의 SEM 사진이다. 제작된 나노구조들을 2% 이상 농도의 수소에 10 분간 6 회 이상 노출시킨 후 형성된 크랙을 확인한 결과, 단순 박막의 경우 무작위적인 크랙이 발생하였고, 나노그레이팅 필름과 나노와이어의 경우 방향성을 갖는 크랙이 형성되었다. Top SEM 이미지상 나노그레이팅 필름과 나노와이어의 크랙 발생 전후 형태는 동일하였다.

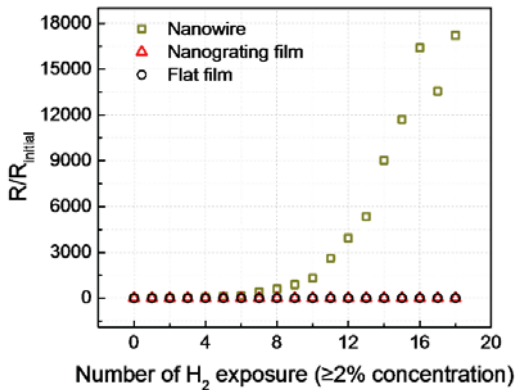


Figure 3. 수소 노출횟수에 따른 기저저항 (R_{Air}) 변화 그래프

그림 3은 수소 노출 횟수에 따른 기저저항 변화 그래프이다. 나노와이어의 경우 2% 이상 수소에 대해 18 회 노출 시 18000 배 가까이 저항이 증가하였으며, 나노그레이팅 필름과 단순 박막의 경우 비교적 저항 변화가 적고 안정적이었다.

그림 4는 2% 이상 수소에 6 회 노출시킨 각 팔라듐 나노구조의 수소 농도에 따른 반응 개형을 보여준다. 단순 박막의 경우 수소를 감지하기 어려운 수준의 저항 변화를 보인 반면, 나노그레이팅 필름과 나노와이어 형태의 경우 수소 감지에 충분한 저항 변화를 보였다. 특히 나노와이어 형태인 경우에는 저항 변화율이 매우 컸으나, 수소에 노출될 때마다 저항 수준이 매우 크게 증가하고, 2% 미만의 수소 농도에 대해서는 감지 경향이 뒤집어지는 반응을 보인 반면, 나노그레이팅 필름의 경우에는 저항 수준도 안정적이며 0.5% 농도까지 저항 감소형으로 일관된 감지 반응을 보였다.

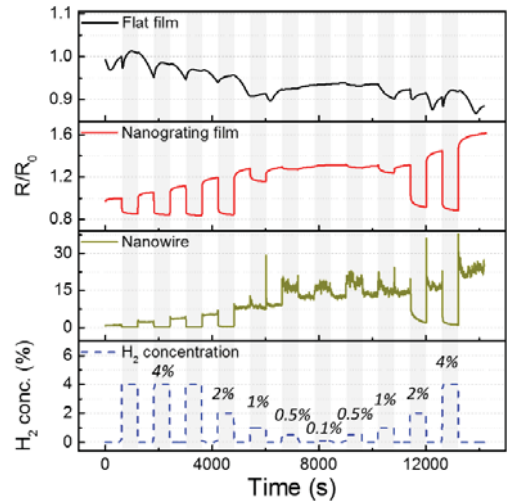


Figure 4. 팔라듐 나노구조 형태에 따른 수소 감지 경향 그래프

그림 5는 팔라듐 나노구조 형태에 따라 크랙이 전자 전달 경로에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 크랙이 전자 전달 경로에 거의 영향을 주지 못하는 단순 박막 형태나 크랙에 의해 완전히 전자 전달 경로가 차단되는 나노와이어 형태에 대비하여, 나노그레이팅은 Top/side/valley 에 팔라듐이 있기 때문에 보다 안정적인 저항 수준을 유지하면서도, Top/side/valley 각기 다른 너비의 크랙을 가지기 때문에 보다 넓은 수소 농도 범위에 대해서도 저항 감소형 반응을 보이는 것으로 생각된다.

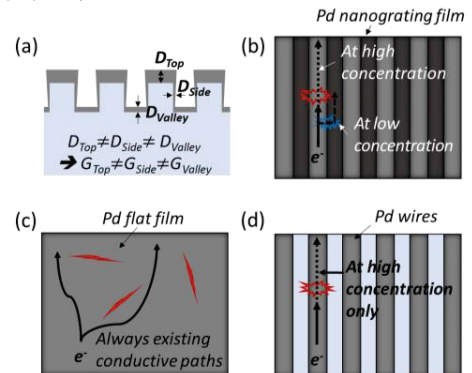


Figure 5. 팔라듐 나노구조 형태에 따른 크랙을 통한 수소 감지

3. 결론

단순 박막, 나노그레이팅 필름, 나노와이어로 형성된 팔라듐의 수소 감지 성능을 비교하였으며, 나노그레이팅 필름의 경우 안정적으로 넓은 농도 범위에 대해 저항 감소형 반응을 보이기에 적합한 것으로 보여진다.

사사

이 논문은 2011 년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (No.2011-0028781)

참고 문헌

1. Pak et al. *Adv. Mater.* **2015**, 27,43, 6945-6952.
2. Yeon et al. *Nano letters* **2013**, 13,9, 3978-3984.
3. Favier et al. *Science* **2001**, 293,5538, 2227-2231.