

# 자외선 조사를 이용한 SnO<sub>2</sub> 나노입자/Pd 촉매층을 갖는 GaN 기반 수소 센서의 안정성 개선 연구

## Improved Stability of GaN-based Hydrogen Sensor with SnO<sub>2</sub> Nanoparticles/Pd Catalyst Layer Using UV Illumination

최원태<sup>1,2</sup>, 오희재<sup>1</sup>, 김정진<sup>3</sup>, 차호영<sup>1,+</sup>  
(Won-Tae Choi<sup>1,2</sup>, Hee-Jae Oh<sup>1</sup>, Jung-Jin Kim<sup>3</sup>, and Ho-Young Cha<sup>1,+</sup>)

### 요약

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub> 나노입자와 Pd 금속의 이중층으로 구성된 촉매층을 갖는 Al-GaN/GaN 이종접합 기반의 상온동작 수소센서를 제작하여 해당 센서의 안정성 개선 연구를 수행하였다. 제작된 센서를 고온 환경이 아닌 상온에서 수소에 노출 및 차단을 반복하며 동작 시켰을 때 시간에 따라 대기전류가 감소하는 불안정한 전류 드리프트 (current drift) 현상이 발생하였지만, 자외선 (UV) 조사를 함께 진행하면서 반복 측정을 하였을 때 해당 불안정성의 가시적인 개선 효과를 이루었다.

### ABSTRACT

An AlGaIn/GaN heterojunction-based hydrogen sensor with SnO<sub>2</sub> nanoparticles/Pd catalyst layer was fabricated for room-temperature hydrogen detection. The fabricated sensor exhibited unstable drift in standby current when it was operated at room temperature. The instability in the sensing signal was dramatically improved when the sensor was operated under UV illumination.

### KEY WORDS

AlGaIn/GaN heterojunction, Hydrogen, Ultra Violet, SnO<sub>2</sub> Nanoparticle, Response

## I. 서론

수소 연료전지기술이 19세기말에 제안된 이후, 꾸준한 기술발전으로 수소는 60년대부터 NASA의 우주개발프로그램<sup>[1]</sup>이나 이동용 연료전지<sup>[2]</sup> 등 다양한 산업들에 적용되고있다. 특히 최근 기후변화에 대한 우려속에 관심 받는 대체 에너지 중 하나인 만큼, 수소에 대한 연구와 상용화 노력은 미래에 가속화될 전망이다<sup>[3]</sup>. 다만 수소는 대기 중에서 4 %의 농도만으로도 폭발하기 쉬운 위험성이 있어 이에 대한 안전관리가 매우 중요하다<sup>[4]</sup>. 따라서 공기 중 수소의 작은

농도의 변화도 빠르게 감지할 수 있는 안정적인 센서가 필요하다.

GaN 소재는 구성 원소의 전기음성도 차이로 인한 자발 분극 (spontaneous polarization)과 AlGaIn/GaN 접합의 격차상수의 차이로 유발되는 압전 분극 (piezoelectric polarization)으로 계면에 높은 농도의 이차원 전자가스층 (two dimensional electron gas, 2DEG)이 유도되는데, 이때 표면 전위 (surface potential)의 작은 변화에도 민감하게 전자가스층의 농도가 변화되어 높은 민감도를 달성할 수 있다. 또한 GaN은 3.2 eV 정도의 넓은 밴드갭과 높은 항복 전계를 갖고 있어, 고온과 극한환경에서도 동작할 수 있는 추가적인 장점이 있다<sup>[5]</sup>.

Pd는 수소와의 반응성이 매우 높아<sup>[6]</sup>, 수소 촉매제로 주로 활용이 되는 물질이다. 하지만, 대기 중 산소와 같은 기체는 식(1)과 같은 반응으로 Pd 표면에 물을 형성해 수소의 흡착과 반응을 방해하게 된다<sup>[7]</sup>.

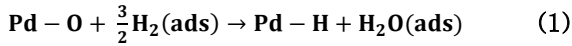
<sup>1</sup>Department of Electronic and Electrical Engineering, Hongik University, Korea

<sup>2</sup>LX Semicon Co., Ltd., Korea

<sup>3</sup>ChipsK Co., Ltd., Korea

<sup>+</sup>Corresponding author: Hoyoung Cha, hcha@hongik.ac.kr

(Received Sept. 18, 2023, Revised Oct. 9, 2023, Accepted Oct. 20, 2023)



이러한 현상을 최소화하기 위해 반응(1)에 대해 Pd 보다 더 강력한 촉매역할을 하는 Pt를 Pd위에 덮거나 [8] MOF (metal-organic frameworks) 등의 물질들을 Pd위에 도포하는 [7] 시도들이 있었다.

본 연구에서는, 상온에서 수소에 대한 반응도를 개선하기 위해 SnO<sub>2</sub> 나노입자를 Pd 촉매층 상부에 추가한 구조층을 활용한 Al-GaN/GaN 수소 센서를 제작하였다. SnO<sub>2</sub>는 센서에 쓰이는 금속산화물들 중 매우 우수한 민감도를 갖고 있으며, 3.6 eV의 넓은 밴드갭을 가져 안정성을 요구하는 다양한 기술에 적용되고 있다 [9]. 제작된 센서는 일반적인 센서에서 구현하기 어려운 상온 동작이 가능하였으나 대기 전류의 불안정성이 관측되었다. 본 연구에서는 이러한 상온 동작에서 발생하는 불안정성을 개선하기 위하여 UV 광원을 함께 활용한 상온 동작 안정성 개선 연구를 수행하였다.

## II. 본 론

### 1. 수소 센서 공정

본 연구에서 사용한 센서는 그림 1의 구조이며 고온이 아닌 상온에서 동작할 수 있도록 4 nm의 얇은 AlGaN 장벽층을 활용하였고 상부에 5 nm의 in-situ SiN<sub>x</sub>를 가지고 있다. 센서는 다음과 같은 공정으로 제작되었다. 기판의 표면을 acetone, IPA, SPM, BOE (7:1) 용액으로 세척한 후, Ohmic 접합을 위해 SF<sub>6</sub> 가스를 이용하여, 웨이퍼 상부의 5 nm 두께의 in-situ SiN<sub>x</sub> 박막을 식각 하였다. 그 후 전자빔 증착 방식 (E-Beam evaporation) 으로 Ti/Al/Ni/Au (= 20/120/25/50 nm) 금속층을 증착 후 N<sub>2</sub> 환경에서 830 °C 에서 30초 동안 급속 열처리 과정 (RTA)을 진행하였다. 이후 메사 격리 (mesa isolation)를 위해 SF<sub>6</sub> 가스와 BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> 가스를 사용해 각각 in-situ SiN<sub>x</sub> 층과 AlGaN/AlN/GaN 층을 Inductively Coupled Plasma-Reactive Ion Etch (ICP-RIE) 방식을 통해 400 nm를 식각 하였다.

표면 보호와 2DEG 향상을 위하여 SiN<sub>x</sub> 층을 Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition (ICP-CVD) 방식으로 약 14 nm 증착 시켰고, 이후 촉매가 반응할 영역과 전극이 증착될 영역을 SF<sub>6</sub> 가스를 활용해 ICP-RIE 를 통해 식각 하였다. 촉매층은

로 30 nm의 Pd 층을 전자빔 증착 방식으로 증착 하였으며 전극 패드는 Ti/Au (= 20/250 nm)로 증착 하였다. 추가 표면 보호막으로 100 nm의 SiN<sub>x</sub> 박막을 증착하고 수소와 반응하는 영역과, 오믹 금속과 연결이 되어 전극이 증착 될 영역을 SF<sub>6</sub> 가스를 활용하여 식각 하였다. 최종 단계에서 아래의 방식으로 합성된 SnO<sub>2</sub> 나노입자를 스핀 코팅 방식으로 도포하고 120 °C의 hot chuck에서 1시간 동안 열처리를 진행하여 그림1과 같이 센서를 제작하였다.

상기의 SnO<sub>2</sub> 나노입자 합성은 용매열 (solvothermal) 방식으로 준비하였다. 전구체 (precursor) 용액을 만들기 위해, 100 ml tert-butyl alcohol 용액에 50 mmol의 SnCl<sub>4</sub>을 섞은 후, 30분간 교반을 하고, 테플론 고압 멸균기에서 24시간 동안 100 °C에서 열처리하였다. 그 후 용액을 상온에서 식힌 후, 침전된 겔을 아세트산과 원심분리과정을 통해 세척한 후 이를 75%의 클로로포름 용액과 에탄올의 혼합 용매에 10 mg/mL의 농도로 혼합 시켰다. 투과전자현미경과 나노입도분석기를 통해 제조된 SnO<sub>2</sub> 나노입자의 지름이 평균적으로 약 7 nm인 것을 관찰하였다.

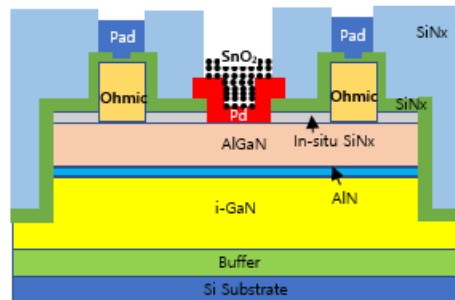


그림 1. SnO<sub>2</sub> 나노입자와 Pd 촉매층을 갖는 GaN 수소센서.

### 2. 수소 센서 특성 분석

상온에서 센서에 4% 수소 가스에 노출시켜 전류-전압 특성과 반응도 그리고 반복성 특성을 UV 조사 여부에 따라 관측하였다. 자외선 광원으로는 280 nm의 파장을 갖는 LED를 사용하였다.

그림2와 그림3은 각각 SnO<sub>2</sub> 나노입자를 Pd 촉매층 위에 도포하기 전과 도포한 후의 센서에 대해 전류 전압 특성을 자외선 조사와 수소 가스 노출 여부에 따라 나타낸 것이다.

그림4와 그림5는 각각 그림2와 그림3으로부터 추출된 반응도-전압 특성이다. 반응도(Response)는 식(2)와 같이 정의하였다. [11]

$$\text{Response (\%)} = \frac{I_{H_2} - I_{air}}{I_{air}} \times 100 \quad (2)$$

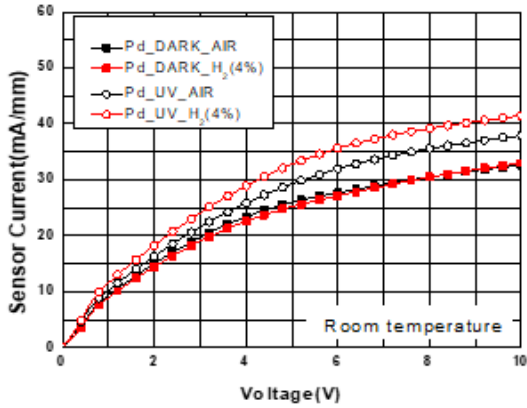


그림 2. Pd 촉매층만 있는 센서에 대한 UV 조사 여부에 따른 수소 반응 특성.

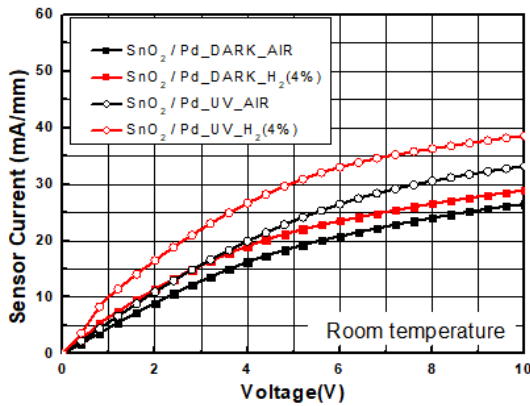


그림 3. Pd 촉매층과 SnO<sub>2</sub> 입자가 도포된 센서에 대한 UV 조사 여부에 따른 수소 반응 특성.

수소에 노출 시, 자외선 조사 여부와 관계없이 전류가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 수소가 Pd에 흡수 시 Pd-AlGaN 계면의 전위를 낮추어 AlGaN/GaN 계면의 2DEG가 증가하는 현상에서 비롯된다 [12].

그림 4와 그림 5를 비교했을 시, SnO<sub>2</sub> 나노입자가 도포된 센서의 경우, 도포되지 않은 센서에 비해 수소에 대한 반응도가 상당히 개선된 것을 확인하였으며, UV 조사를 활용하였을 때 반응도를 크게 개선시킨 것을 확인할 수 있다. UV가 SnO<sub>2</sub>와 주변 산소와의 반응을 더욱 촉진시켜, 수소가 Pd으로 흡수되는데 좋은 환경을 조성한 것으로 보인다 [10].

그림6은 센서에 반복적으로 수소를 노출시켜 센서의 반응시간과 회복시간을 관찰한 것이다. 동작전압은 4 V였으며, 20초 간 센서를 수소에 노출시키고, 100초간 차단하며 2분 주기로 반복 측정을 진행하였다. 고온 환경이 아닌 상온동작으로 인하여 약 20초의 긴 반응시간을 보였기 때문에 수소 노출 시간을

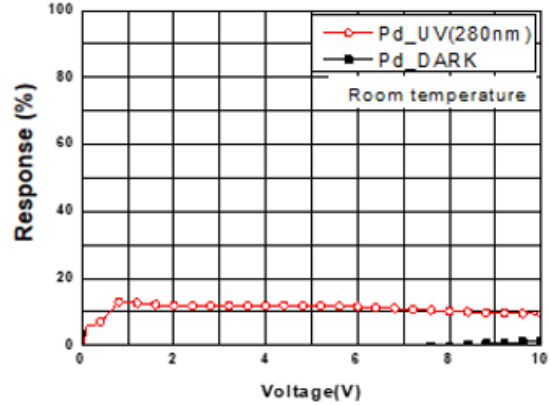


그림 4. Pd 촉매층만 있는 센서의 UV조사 여부에 따라 추출된 반응도.

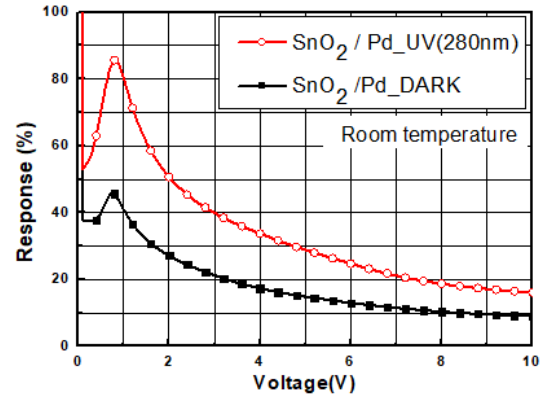


그림 5. Pd 촉매층과 SnO<sub>2</sub> 입자가 도포된 센서의 UV 조사 여부에 따라 추출된 반응도.

20초로 설정하여 실험을 진행하였고 충분한 회복과 신호의 안정적 특성 확인을 위하여 100초간 차단 시간을 가지면서 반복 측정을 수행하였다.

이때, 센서에 UV 조사를 하지 않았을 시, 대기 전류가 시간에 따라 감소하는 전류 드리프트 (current drift) 현상이 관측되었다. 그림에서 보이듯이 수소 차단 시의 대기 전류값이 UV를 조사하지 않은 경우 10분간 약 11%의 감소가 발생한 반면 UV를 조사한 경우 변화량은 약 1% 정도도 매우 안정적이었다. 이와 비슷한 현상들이 Pd와 수소에 대한 연구들에서 관측된 바가 있으며 [7][13], 이는 표면에서의 트랩핑에 의한 현상으로 사료된다. 센서의 표면이 UV에 노출될 경우 높은 광자에너지로 인해 트랩된 캐리어가 빠르게 탈출 (detrap)

하여 결과론적으로 트래핑 현상이 억제되어 대기 전류의 드리프트 현상이 감소되는 것으로 사료된다.

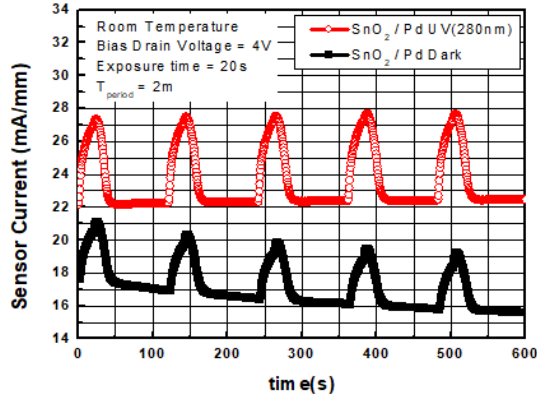


그림 6. UV 조사 여부에 따른 상온 동작에서의 반응 및 회복 특성.

## V. 결론

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub> 나노입자와 Pd 금속 촉매를 활용한 GaN 기반 상온 동작 수소 센서를 제작하였으며 센서의 신호 안정성 개선을 위하여 UV 조사를 활용하였다. SnO<sub>2</sub> 나노입자와 얇은 AlGaIn 장벽층을 활용하여 상온에서 성공적인 수소 감지 특성을 보였지만 센서 신호가 감소하는 불안정성이 관측되었다. 센서에 UV를 조사하면서 반응도를 관측한 결과 반응도 개선 뿐만 아니라 불안정한 신호의 드리프트 현상이 획기적으로 개선됨을 확인하였다.

## 감사의 글

This work was supported by the Basic Science Research Program (Grant Number: 2015R1A6A1A03031833), Basic Science Research Program (Grant Number: 2022R1A 2C1003723), and National Research Foundation of Korea (Grant Number: 2019M3F5A1A01077147).

## 참고 문헌

- [1] G. Chung, H.Y. Cha, and H. Kim, "Enhanced Hydrogen Sensitivity of AlGaIn/GaN Heterojunction Gas Sensors by GaN-Cap Layer," *Electronics Letters*, 2018, Vol. 54, No. 14, pp.896-897
- [2] P. Agnolucci, "Economics and Market Prospects of Portable Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy* 2007, Vol. 32, pp. 4319-4328
- [3] R.A. Felseghi, E. Carcadea, M. S. Raboaca, R.N. Trufin, and C. Filote, "Hydrogen Fuel Cell Technology for the Sustainable Future of Stationary Applications
- [4] J.H. Choi, T.A. Vuong, H.T. Kim, and H.Y. Cha, "High-Sensitivity Hydrogen Sensor Based on AlGaIn/GaN Heterojunction Field-Effect Transistor," in *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20, pp. 4404-4408
- [5] T.A. Vuong, H.Y. Cha, and H.T. K, "Response Enhancement of Pt-AlGaIn/GaN HEMT Gas Sensors by Thin AlGaIn Barrier with the Source-Connected Gate Configuration at High Temperature," in *Micromachines* 2021, 12, pp.537.
- [6] C.C. Ndaya, N. Javahiraly, and A. Brioude, "Recent Advances in Palladium Nanoparticles-Based Hydrogen Sensors for Leak Detection," *Sensors*, vol.19, no.20, 2019, pp.4478
- [7] W.T. Koo, S.Qiao, et al., "Accelerating Palladium Nanowire H<sub>2</sub> Sensors Using Engineered Nanofiltration," 2017, 11, pp.9276-9285
- [8] X. Li, Y., Liu, et al, "Catalytically Activated Palladium@ Platinum Nanowires for Accelerated Hydrogen Gas Detection. *ACS Nano* 2015, 9, pp.3215-3225
- [9] B. Yulianto, "SnO<sub>2</sub> Nanostructure as Pollutant Gas Sensors: Synthesis, Sensing Performances, and Mechanism", 2015,
- [10] W.T. Choi, T.H. Park, J.H.Hur, J.J. Kim, and H.Y. Cha, "Improved Response Characteristics of GaN-Based Hydrogen Sensor with SnO<sub>2</sub> Nanoparticles," in *The Journal of Korean Institute of Electromagnetic Engineering and Science*, 2022. 33(2), pp.92-97
- [11] S. T. Hung, C. J. Chang, et al., "SnO<sub>2</sub> Functionalized AlGaIn/GaN high electron mobility transistor for hydrogen sensing applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol18, no. 18, pp.1378213788
- [12] A.Varghese, A. Eblabla, and K. Elgaid, "Modeling and Simulation of Ultrahigh Sensitive AlGaIn/AlN/GaN HEMT-Based Hydrogen Gas Detector with Low Detection Limit," *IEEE Sensors Journal*, 2021, vol.21, No.13, pp.15361
- [13] T.B. Flanagan, "The Palladium-Hydrogen System," 1991, 21, pp.269-304

최 원 태 (Won-Tae Choi), 정회원



2020년 8월 : 홍익대학교 전  
자전기공학부 졸업  
2022년 8월 : 홍익대학교 전  
자전기공학과 석사  
2022년 10월~현재 : LX세  
미콘 연구원

<관심분야> GaN 반도체 소자

김 정 진 (Jung-Jin Kim), 정회원



2009년 2월 : 전북대학교 반  
도체과학기술학과 졸업  
2012년 2월 : 전북대학교 반  
도체과학기술학과 석사  
2017년 2월 : 전북대학교 반  
도체과학기술학과 박사  
2017년~2019년 : 한국전자  
통신연구원 (Post Doc.)

2019년~현재 : 홍익대학교 메타물질전자소자  
연구센터 연구교수

<관심분야> 와이드밴드갭 반도체 소자

오 희 재 (Hee-Jae Oh), 정회원



2022년 2월 : 홍익대학교  
전자전기공학부 졸업  
2022년 3월~현재 : 홍익  
대학교 전자전기공학과  
석사 과정

<관심분야> GaN 반도체 소자

차 호 영 (Ho-Young Cha), 정회원



2004년 5월 : 코넬대학교 전  
기컴퓨터공학과 박사  
졸업  
2005년 6월~2005년 10월 :  
코넬대학교 박사후연구원  
2005년 10월~2007년 8월 :  
GE Global Research  
Center 연구원

2007년 9월~현재 : 홍익대학교 전자전기공학  
부 교수

<관심분야> 와이드밴드갭 반도체 소자