

SnO₂ 나노입자를 활용한 GaN 기반 수소 센서의 반응도 개선 연구

Improved Response Characteristics of GaN-Based Hydrogen Sensor with SnO₂ Nanoparticles

최원태* · 박태현 · 허재현 · 김정진* · 차호영*

Won-Tae Choi* · Tae-Hyun Park · Jae-Hyun Hur · Jeong-Jin Kim* · Ho-Young Cha*

요 약

본 연구에서는 AlGaIn/GaN 이중접합 기반의 수소센서를 제작하였으며, SnO₂ 나노입자를 Pd 촉매층 상부에 도포하여 상온에서의 감지 특성을 개선하였다. SnO₂ 나노입자는 간단한 스핀코팅 방식으로 촉매층 상부에 추가되었으며, 열처리 공정을 통하여 흡착시켰다. 비교군으로 Pd 촉매층만을 사용한 경우에도 상온에서의 수소 반응성을 보였으나, 반응시간 및 회복 시간이 오래 걸리는 단점이 있지만, SnO₂ 나노입자를 추가할 경우 증가된 반응 표면적 효과와 더불어 SnO₂에서의 산화 및 환원 반응 기작으로 매우 빠른 반응 및 회복 특성을 나타냈다. 특히, 자외선을 조사한 경우에 SnO₂ 나노입자가 포함된 센서의 경우 반응도의 추가적인 개선 효과까지 보였다.

Abstract

AlGaIn/GaN-heterojunction-based hydrogen sensors were fabricated, in which SnO₂ nanoparticles were added on top of the Pd catalyst to improve their response characteristics at room temperature. The SnO₂ nanoparticles were deposited by a simple spin-coating method, followed by an annealing process. While the reference sensor with a Pd catalyst without SnO₂ nanoparticles exhibited hydrogen reaction at room temperature with long response and recovery times, the sensor with SnO₂ nanoparticles on top of the Pd catalyst exhibited dramatically faster response and recovery times due to the increased response surface area and their redox mechanism. In addition, its sensing response was further enhanced under UV illumination.

Key words: AlGaIn/GaN Heterojunction, Hydrogen, Ultra Violet, SnO₂ Nanoparticle, Response

I. 서 론

현 시대에서 각광받고 있는 미래 에너지 자원 중 하나

인 수소는 기존의 지속적인 탄소 배출로 지구 온난화를 가속화시키는 데 일조했던 화석 연료를 대체할 수 있는 뛰어난 에너지 자원이며, 높은 효율 특성을 보임에 따라

「This work was supported by the Basic Science Research Programs (Grant Number: 2015R1A6A1A03031833) and the Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) grant funded by the Korea Government (MOTIE) (Grant Number: P0012451, The Competency Development Program for Industry Specialist).」

가천대학교 화공생명공학과(Department of Chemical & Biological Engineering, Gachon University)

*홍익대학교 전자전기공학부(School of Electronic & Electrical Engineering, Hongik University)

· Manuscript received November 15, 2021 ; Revised January 28, 2022 ; Accepted February 10, 2022. (ID No. 20211115-008S)

· Corresponding Author: Ho-Young Cha (e-mail: hcha@hongik.ac.kr)

최근 들어 여러 산업 계열 및 교통수단에서 많이 이용되고 있다^{[1][2]}. 하지만, 4.65 %의 낮은 농도에서 불꽃과 접촉할 시 폭발하는 높은 가연성 때문에 매우 조심스럽게 다뤄져야 한다^[3]. 따라서 유사시에 수소 가스가 누출되었을 때 이를 신속하고 민감하게 감지할 수 있는 센서 기술이 요구된다.

본 연구에서 사용한 센서 플랫폼은 GaN 기반 이종접합(heterojunction) 구조이다. GaN 화합물은 각 원소별 전기음성도 차이로 인한 자발 분극과 AlGaIn/GaN층의 접합에서의 격자상수의 불일치로 유발되는 strain으로 인한 압전 분극으로 계면에 이차원 전자가스층(2DEG)이 생성되면서 전류가 흐르고, 이때 표면 전위(surface potential)의 작은 변화에도 민감하게 전자층의 농도가 변화되어 높은 민감도를 요구하는 수소센서에 적합하다^[4]. 센서는 트랜지스터 형태로 제작되었으며, 게이트 영역을 수소와의 반응영역으로 사용하였다. 촉매제로 수소 흡착성이 우수한 Pd를 사용하였으며^[5], 해당 표면에 SnO₂ 나노입자층(nanoparticle)을 추가하여 반응특성의 개선 현상을 확인하였다.

SnO₂ 나노구조체를 활용한 기존 연구의 경우, 그 자체의 저항변화를 활용한 사례가 있지만^{[6][7]}, 이러한 경우 감지 신호가 매우 낮은 문제점이 있다. 본 연구에서는 트랜지스터 형태의 센서구조를 활용하여 촉매층이 게이트 역할을 함으로써 출력 신호를 증폭시켜주는 효과가 있으며, 촉매 반응을 개선시키고자 SnO₂ 나노입자를 활용하였다. 유사한 연구로 ZnO 나노입자층의 효과에 대하여 본 연구진이 보고한 바 있으며^[8], 이번 연구를 통하여 SnO₂ 나노입자층의 활용 가능성을 확인하였다.

II. 본 론

2-1 GaN 이종접합 기반 수소 센서 공정

센서는 Si 기판에 성장된 AlGaIn/GaN 이종접합 구조상에 다음과 같은 공정으로 제작되었다. 먼저 표면을 세척한 후 Ohmic 접합 형성을 위하여 전자빔 증착 방식(E-beam evaporation)으로 Ti/Al/Ni/Au=20/120/25/50 nm로 금속층을 증착한 후, N₂ 환경에서 830 °C에서 30초 동안 금속 열처리 과정을 진행하였다. 그 후 센서 영역에 대한 격

리를 위하여 BCl₃/Cl₂ 가스를 사용하여 플라즈마 식각(plasma etching) 방식으로 메사 격리(mesa isolation)를 진행하여 약 400 nm를 식각하였다. 촉매 금속을 증착하기 전 SiN_x 박막을 15 nm 증착하여 1차 패시베이션(passivation)을 진행하였고, 촉매 반응 영역 및 추가 금속 패드가 증착될 전극 부분을 플라즈마 식각 방식으로 식각하였다. 촉매층은 전자빔 증착 방식으로 30 nm의 Pd 층을 형성하였고, 전극 패드는 Ti/Au=20/250 nm로 형성하였다. 이후 SiN_x층을 100 nm 증착하여 최종 패시베이션을 진행하였고, 촉매 반응영역과 전극 패드 부분을 재식각하여 Pd 촉매층을 갖는 센서 공정을 완료하였다.

SnO₂ 나노입자는 용매열(solvothermal) 공정 과정을 통해 합성되었다. 먼저 100 mL의 tert-butyl alcohol 용액에 50 mmol의 SnCl₄를 첨가한 후, 30분간 교반 과정을 거쳐 균질한 전구체(precursor) 용액을 제조하였다. 이후 용액을 테플론 고압멸균기(teflon-lined autoclave)에 옮겨 24시간 동안 100 °C의 환경에서 열처리하여 용매열 합성 반응을 지속하였다. 그 후 해당 고압멸균기를 상온에서 식힌 후, 침전된 겔을 아세톤과 3회의 원심분리 과정을 통하여 세척한 후 수집하였다. 마지막으로 합성된 SnO₂ 나노입자는 75 %의 클로로포름 용액과 에탄올의 혼합 용매에 10 mg/mL의 농도로 재분산시켰다. 투과전자현미경(transmission electron microscope) 및 나노입도분석기(dynamic light scattering spectrophotometer)를 통해 합성된 SnO₂ 나노입자의 지름을 관찰한 결과, 평균적으로 약 7 nm로 관찰되었다.

합성된 SnO₂ 나노입자는 스핀 코팅(spin-coating) 방식으로, 센서 표면에 나노입자를 분사한 후 5초 동안 500 rpm과 30초 동안 3,000 rpm의 회전 과정을 거쳤으며, 120 °C의 hot chuck에서 1시간 동안 열처리를 진행하여 센서 제작을 최종 마무리하였다. 그림 1은 최종적으로 제작된 SnO₂ 나노입자를 포함한 센서의 단면 구조를 보여주며, 촉매층의 면적은 24 μm × 120 μm, 촉매-전극의 간격은 2 μm로 설계하였다.

2-2 GaN 이종접합 기반 수소 센서의 특성 분석

센서 특성을 파악하기 위해 먼저 상온에서 4 %의 수소

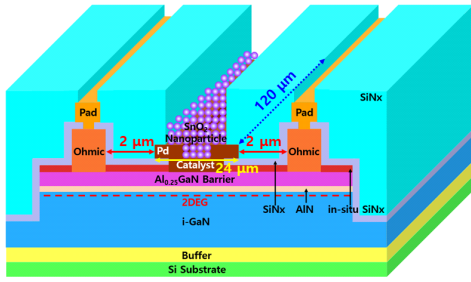


그림 1. SnO₂ 나노입자와 Pd 촉매층을 갖는 GaN 수소센서의 3D 모식도

Fig. 1. 3D schematic of GaN hydrogen sensor with SnO₂ nanoparticle/Pd catalyst.

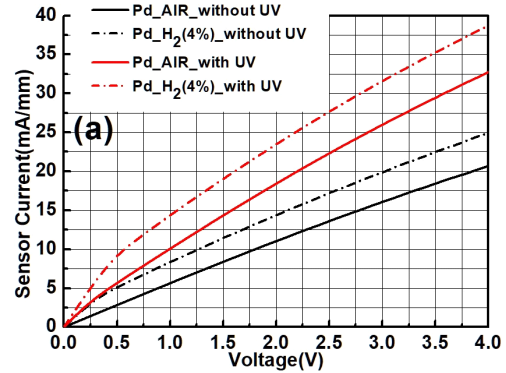
가스를 사용하여 노출 전후의 특성을 측정하였으며 자외선 조사 여부에 따른 특성을 함께 비교하였다. 자외선 광원으로는 280 nm의 파장을 갖는 LED를 사용하였다.

그림 2(a)는 Pd 촉매층만 존재할 때 자외선의 조사 여부에 따른 전류-전압 특성을 비교한 것이며, 그림 2(b)는 이로부터 추출된 동작전압에 따른 반응도 특성을 보여준다. 수소에 노출된 경우, 자외선 유무와 무관하게 촉매반응으로 상승된 표면전위가 트랜지스터의 게이트에 양의 전압을 인가한 것과 흡사한 기능을 하여 센서의 출력 전류를 증가시킨다. 반응도는 식 (1)과 같이 정의하였으며, 센서가 공기 중에 노출된 대기 전류(I_{Air})와 수소가스가 주입된 상태의 노출 전류(I_{H_2})의 차이로 정의하였다⁹⁾. 센서가 수소 가스에 노출될 때 AlGaIn 장벽층의 표면에서 발생하는 쌍극자 효과로 표면 전위가 낮아지면서, 2DEG의 전자 농도가 증가하여 전류가 증가하게 된다¹⁰⁾.

$$\text{Response (\%)} = \frac{I_{H_2} - I_{Air}}{I_{Air}} \times 100 \quad (1)$$

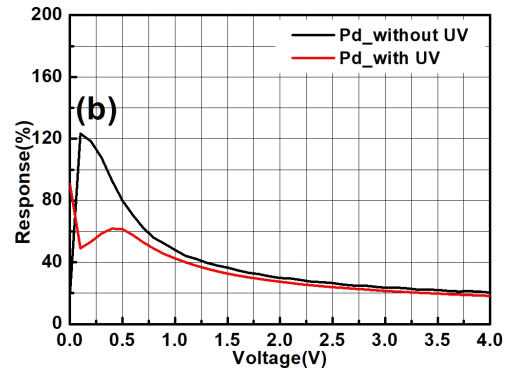
자외선을 조사한 경우, 자외선이 Pd 촉매층을 투과하지는 않지만 촉매층 외부영역 AlGaIn/GaN 노출 영역으로 입사되어 해당 영역의 2DEG가 증가되어 저항이 감소한 결과, 전류가 상승하게 된다¹¹⁾. 자외선 유무에 따른 반응도의 경우 낮은 동작전압에서는 차이가 있지만, 1 V 이상의 동작전압에서는 큰 차이를 보이지 않는다.

그림 3은 SnO₂ 나노입자가 Pd 촉매층 상부에 도포된 상태에서 센서의 특성을 측정한 결과이다. 그림 2(a)와 비교하여 SnO₂ 나노입자가 Pd 상부에 추가된 경우 대기 전



(a) 자외선 유무에 따른 전류-전압 특성

(a) Current-voltage characteristics with and without UV illumination



(b) 자외선 유무에 따른 반응도 특성

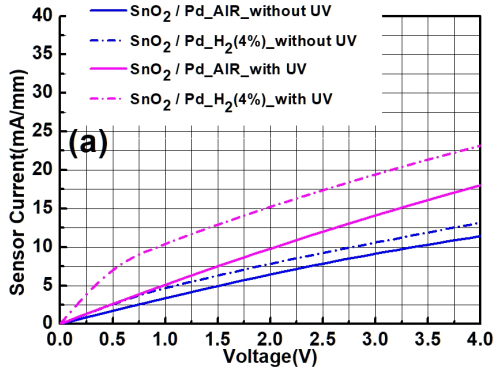
(b) Response characteristics with and without UV illumination.

그림 2. Pd 단일 촉매층을 갖는 GaN 이종접합 기반 수소 센서의 특성 비교

Fig. 2. Sensing characteristics of GaN heterojunction based hydrogen sensor with Pd catalyst.

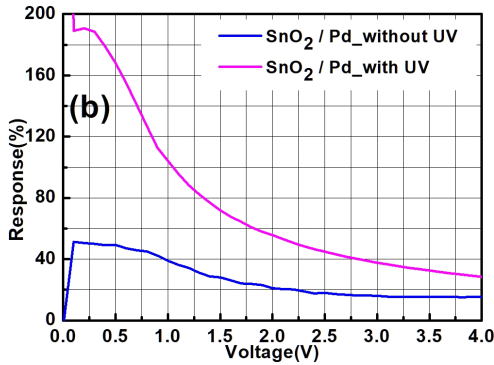
류가 낮아지는 것으로 관찰되었다. 가시적인 변화는 자외선을 조사한 경우 수소 가스에 노출된 전류가 크게 상승하였으며, 이로 인하여 반응도 또한 크게 개선되었다.

개선된 반응도는 SnO₂ 나노입자로 인한 반응 표면적의 증가와 함께 나노입자들의 산화 및 환원 반응(redox reaction)에 의한 것으로, SnO₂ 나노입자들이 자외선 광원에 노출되면 해당 나노입자들 내부에 전자-정공 쌍(electron-hole pair)이 생성되며, 여기에서 생성된 정공들이 음으로 이온화되면서 SnO₂ 나노입자들의 표면에 강하게 흡착된 O_{2(ad)}⁻와 결합하여 분리되면서 O_{2(g)}가 된 후, 다시 O_{2(g)}가 전자와 반응하여 O_{2(h v)}⁻가 된다. 해당 과정을 거쳐서 이온화된 산소 분자들의 SnO₂ 나노입자들 표



(a) 자외선 유무에 따른 전류-전압 특성

(a) Current-voltage characteristics with and without UV illumination



(b) 자외선 유무에 따른 반응도 특성

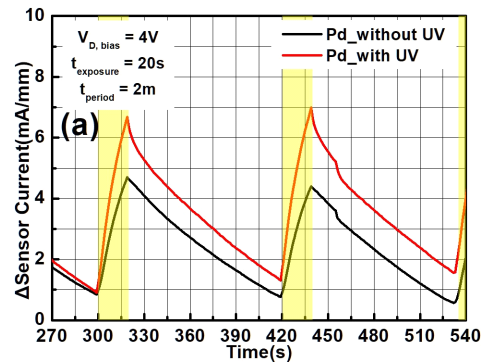
(b) Response characteristics with and without UV illumination

그림 3. SnO₂ 나노입자와 Pd의 이중 촉매층을 갖는 GaN 이종접합 기반 수소 센서의 특성 비교

Fig. 3. Sensing characteristics of GaN heterojunction based hydrogen sensor with SnO₂ nanoparticles/Pd catalyst.

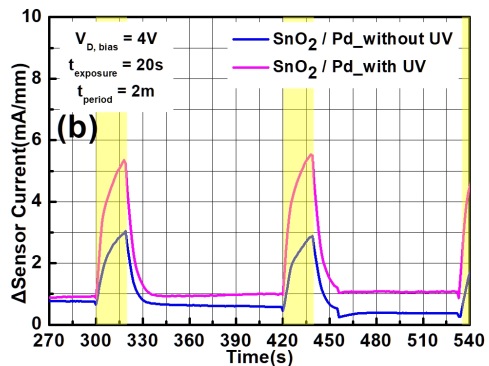
면에서의 흡탈착이 불균일하게 이뤄지면서 흡착력이 약해지게됨에 따라 SnO₂ 나노입자들 표면에서의 수소 분자의 흡수가 더 잘 이뤄지게 된다. 해당 수소 분자들이 다시 O_{2(hν)}⁻와 반응하여 이온화되고, 수소 이온만 SnO₂ 나노입자들 내부에 남게 되며, 이러한 수소 이온들이 Pd 촉매 쪽으로 흡수되면서 반응하게 된다^{[12],[13]}. 즉, 수소 가스에 노출시킬 때 자외선 광원을 조사함으로써, SnO₂ 나노입자들로부터 산화 및 환원 반응으로 생성되는 수소 이온의 양이 증가함에 따라 Pd 촉매의 수소 이온 흡수량도 증가하면서 AlGaIn 장벽층에서의 쌍극자 효과가 촉진되어 표면 전위가 더욱 낮아짐에 따라, 2DEG 농도가 크게 증가된다^[14].

센서의 반응 및 회복 속도를 비교하기 위하여 시간에 따라 수소 노출을 반복하면서 측정을 하였다. 동작전압은 4 V로 고정한 후, 20초 동안 수소를 노출시키고, 100초 동안 수소를 차단하면서 2분 주기로 반복 측정을 진행하였다. 그림 4는 시간에 따른 센서의 전류변화를 보여주는 것으로 Pd 촉매층만 사용한 경우, 상온에서의 반응시간과 회복시간이 느린데 비하여 SnO₂ 나노입자를 추가한 경우에 자외선 사용 유무에 무관하게 매우 빠른 반응시간과 회복시간을 나타냈다. 대부분의 반도체 기반 수소센서는 상온에서 반응이 매우 미비하며 반응 및 회복 시간이 느리지만, 본 연구에서 사용한 SnO₂ 나노입자를 촉매층에 함께 사용할 경우, 매우 빠르고 안정적인 특성을 보였다.



(a) Pd 단일 촉매층을 갖는 센서

(a) Sensor with Pd catalyst



(b) SnO₂ 나노입자와 Pd의 이중촉매층을 갖는 센서

(b) Sensor with SnO₂ nanoparticle/Pd catalyst

그림 4. GaN 이종접합 수소센서의 반응 및 회복 특성

Fig. 4. Response and recovery characteristics of AlGaIn/GaN heterojunction based hydrogen sensors.

III. 결 론

본 연구를 통하여 Pd 금속을 촉매로 증착한 센서의 촉매 상부에 SnO₂ 나노입자층을 추가하여 상온 반응도의 개선 효과를 확인하였다. Pd 단일 촉매층을 사용한 경우와 비교하여 반응도가 크게 향상되어 최대 190 %의 반응도를 얻었다. 개선된 반응도는 SnO₂ 나노입자 표면의 산화 및 환원 반응으로 촉진된 수소 흡수 효과로 사료되며, 반응도의 개선뿐만 아니라, 상온에서 매우 빠른 반응 및 회복 특성을 보였다.

References

- [1] P. Agnolucci, "Economics and market prospects of portable fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4319-4328, Dec. 2007.
- [2] T. Hübert, L. Boon-Brett, V. Palmisano, and M. A. Bader, "Developments in gas sensor technology for hydrogen safety," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 35, pp. 20474-20483, Dec. 2014.
- [3] C. H. Han, S. D. Han, and I. Singh, "Thermoelectric hydrogen sensor using Li_xNi_{1-x}O synthesized by molten salt method," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 23, no. 3, pp. 362-366, May 2006.
- [4] K. H. Baik, J. M. Kim, and S. Jang, "Highly sensitive nonpolar a-plane GaN based hydrogen diode sensor with textured active area using photo-chemical etching," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 238, pp. 462-467, Jan. 2017.
- [5] M. Fisser, R. A. Badcock, R. D. Teal, and A. Hunze, "Optimizing the sensitivity of palladium based hydrogen sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 259, no. 15, pp. 10-19, Apr. 2018.
- [6] I. H. Kadhim, H. A. Hassan, "Room temperature hydrogen gas sensor based on nanocrystalline SnO₂ thin film using sol-gel spin coating technique," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 5, pp. 4356-4362, Jan. 2016.
- [7] L. L. Fields, J. P. Zheng, Y. Cheng, and P. Xiong, "Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 26, p. 263102, Jun. 2006.
- [8] J. H. Choi, T. H. Park, J. H. Hur, and H. Y. Cha, "Room temperature operation of UV photocatalytic functionalized AlGaIn/GaN Heterostructure Hydrogen Sensor," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, p. 1422, May. 2021.
- [9] S. T. Hung, C. J. Chang, C. H. Hsu, B. H. Chu, C. F. Lo, and C. C. Hsu, et al., "SnO₂ functionalized AlGaIn/GaN high electron mobility transistor for hydrogen sensing applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 18, no. 18, pp. 13783-13788, Sep. 2012.
- [10] M. Trivedi, K. Shenai, "Practical limits of high voltage thyristors on wide band-gap materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 12, pp. 7313-7320, Nov. 2000.
- [11] W. H. Jang, J. H. Choi, C. Y. Han, H. S. Yang, and H. Y. Cha, "Photoresponsivity enhancement of AlGaIn/GaN heterojunction phototransistor with ZnO nanodot coating layer," *Journal of Semiconductor Technology and Science*, vol. 21, no. 1, pp. 80-83, Feb. 2021.
- [12] J. H. Choi, T. H. Park, J. H. Hur, and H. Y. Cha, "Room temperature operation of UV photocatalytic functionalized AlGaIn/GaN heterostructure hydrogen sensor," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, p. 1422, May. 2021.
- [13] S. W. Fan, A. K. Srivastava, and V. P. Dravid, "UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 14, p. 142106, Oct. 2009.
- [14] B. D. Boruah, "Zinc oxide ultraviolet photodetector: rapid progress from conventional to self-powered photodetectors," *Nanoscale Advances*, vol. 1, no. 6, pp. 2059-2085, Apr. 2019.

최 원 태 [홍익대학교/석사과정]

<https://orcid.org/0000-0003-4458-5568>



2020년 8월: 홍익대학교 전자전기공학부 (공학사)
2020년 9월~현재: 홍익대학교 전자전기 공학과 석사과정
[주 관심분야] Power Semiconductor, Hydrogen, GaN 등

김 정 진 [홍익대학교/연구교수]

<https://orcid.org/0000-0003-1150-0839>



2009년 2월: 전북대학교 반도체과학기술 학과 (공학사)
2012년 2월: 전북대학교 반도체과학기술 학과 (공학석사)
2017년 2월: 전북대학교 반도체과학기술 학과 (공학박사)
2017년~2019년: 한국전자통신연구원 (Post Doc.)

2019년~현재: 홍익대학교 메타물질전자소자연구센터 연구교수

[주 관심분야] Power Semiconductor, Sensor, GaN 등

박 태 현 [가천대학교/박사과정]

<https://orcid.org/0000-0001-9119-9518>



2018년 8월: 가천대학교 화공생명공학과 (공학사)
2020년 8월: 가천대학교 나노과학기술융합학과 화공생명공학전공 (공학석사)
2020년 9월~현재: 가천대학교 나노과학기술융합학과 화공생명공학전공 박사과정

[주 관심분야] Flexible Electronics, Optical Sensor, Quantum Dot, Oxide Semiconductor 등

차 호 영 [홍익대학교/교수]

<https://orcid.org/0000-0002-1363-3152>



1996년 2월: 서울대학교 전기공학부 (공학사)
1999년 2월: 서울대학교 전기공학부 (공학석사)
2004년 5월: Cornell University, Electrical and Computer Engineering (공학박사)
2004년~2005년: Cornell University, Electrical and Computer Engineering (Post Doc.)

2005년~2007년: GE Global Research Center (Research Engineer)

2007년~현재: 홍익대학교 전자전기공학부 교수

[주 관심분야] Wide Bandgap Semiconductor Devices and Sensors

허 재 현 [가천대학교/부교수]

<https://orcid.org/0000-0003-1604-6655>



2000년 2월: 서울대학교 응용화학부 (공학사)
2008년 8월: Purdue University, Chemical Engineering (공학박사)
2008년~2014년: Samsung Advanced Institute of Technology (Research Scientist)
2014년~현재: 가천대학교 화공생명공학과

부교수

[주 관심분야] Photodetectos, Organic Semiconductor, Polymer Materials, Carbon, Quantum Dot