

SiC 기판상에 반응 스퍼터링에 의해 형성된 TiO₂막의 수소가스 검지 특성

김성진^a

경남대학교 전자공학과

Hydrogen Detection of Titanium Dioxide Layer Formed by Reactive Sputtering on SiC Substrates

Seong-Jeen Kim^a

Department of Electronic Engineering, Kyungnam University, Changwon 51767, Korea

(Received August 31, 2016; Revised November 3, 2016; Accepted November 4, 2016)

Abstract: We investigated a SiC-based hydrogen gas sensor with MIS (metal-insulator-semiconductor) structure for high temperature applications. The sensor was fabricated by Pd/TiO₂/SiC structure, and a thin titanium dioxide (TiO₂) layer was exploited for sensitivity improvement. In the experiment, dependences of I-V characteristics and capacitance response properties on hydrogen gas concentrations from 0 to 2,000 ppm were analyzed at room temperature to 400°C. As the result, our sensor using TiO₂ dielectric layer showed possibilities with regard to use in hydrogen gas sensors for high-temperature applications.

Keywords: SiC, Hydrogen sensor, Capacitive, MIS structure, TiO₂

1. 서론

고온용 센서는 엔진, 용광로 및 발전시설 등의 고온 환경에 직접 장착하여 검지의 대상을 센싱함으로써, 데이터의 정확도를 향상시킬 수 있다는 점에서 연구개발이 필요하다. 또한 고온 분위기는 센서의 기능면에서 감도가 개선되고 센서의 응답 시간의 단축을 가져올 수 있는 장점이 있어, 고온용 센서의 개발에 관한 연구에 더욱 관심을 가질 필요가 있다.

한편 실리콘은 반도체 산업에서 널리 사용되는 소재이지만 상대적으로 1.1 eV의 작은 밴드 갭으로 인해

200°C 이상의 온도에서는 큰 누설 전류의 발생으로 사용이 제한된다. 따라서 실리콘(Si)의 온도 제한성을 해결하기 위해, 넓은 에너지 밴드갭 에너지를 갖는 반도체 기판을 이용한 센서의 개발에 관한 연구가 필요하다. SiC와 같이 넓은 에너지 밴드갭을 갖는 반도체는 화학적 결합이나 안정성이 우수하여 고온 및 부식이 심각한 열악한 환경조건에서도 긴 시간동안 측정할 수 있는 내구성을 갖춘 고온용 센서에 적합한 것으로 알려져 왔으며, 이와 관련된 연구가 진행되어 왔다 [1-3].

본 연구는 고온에서 수소가스를 검지하기 위한 가스 센서의 개발에 관한 것이다. 수소는 대기 중에 평균적으로 5.5×10⁻⁵%를 차지할 정도로 질소와 산소에 비해 매우 미약하게 분포하고 있지만, 화학 원료와 신 재생 에너지원으로 사용할 때 고농도로 압축저장 상태에서 이용하게 된다. 하지만, 수소 가스는 대기 중에 4% 이

a. Corresponding author; sjk1216@kyungnam.ac.kr

상 누출되면 폭발 위험성이 높고, 금속의 부식에도 주요 원인으로 작용하고 있어, 수소 가스를 취급할 때 가스 누출을 검지할 수 있는 센서에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다 [4-6]. 한편 금속 산화막을 이용한 수소 가스 센서는 SiO_2 [7,8], TiO_2 [9]와 함께 Ta_2O_5 [10,11] 등을 감지막으로 사용한 연구가 발표되어 왔다. 대부분의 연구 범위는 실온에서 실리콘 기판 위에 저항형 센서를 제작한 반면에 본 연구에서는 고온 측정용으로 SiC 기판 위에 반응 스퍼터링(reactive sputtering)법으로 형성한 TiO_2 박막으로 센서를 제작하였다. TiO_2 막은 유전율이 매우 높아 정전용량(capacitive)형 센서의 유전막으로 적합하며, 본 연구에서는 SiC 반도체 기판을 이용한 금속-산화막-반도체(MIS) 구조의 수소가스 센서를 제작하였다. 온도 의존성이 높은 저항형 센서에 비해 고온 환경에서는 정전용량형이 상대적으로 온도 의존성이 낮아 유리하다. 특히 금속산화막으로 금속 전극과 반도체를 분리한 MIS 구조는 고온에도 안정성을 갖는 중간 산화막으로 인해 고온에 적합하며, 다양한 금속 산화막으로부터 나타나는 고유의 가스 흡착 특성의 차이로 가스선택성을 향상시킬 수 있다.

이와 같이 고온 환경에서도 동작할 수 있는 센서가 개발된다면, 엔진에서 배출 가스의 직접적인 모니터링과 미래의 에너지원인 발전 및 자동차용 연료전지에서 수소가스의 모니터링에도 유용하게 사용될 것이다. 최근에 배기가스에 대한 규제강화로 불연소 탄화수소 가스, 일산화탄소(CO), 및 산화질소(NO_x)에 대한 배출이 엄격히 제한되고 있는 상황에서 이 규정을 맞추기 위해서는 배기가스를 처리하기 위해 배출가스의 측정이 연소엔진의 내부에서 이루어지는 혁신적인 방안이 제안될 수 있다.

2. 실험 방법

2.1 소자 제작

소자 제작을 위해 기판으로 고온에 적합한 4H-SiC (n-type) 웨이퍼를 선택하였으며, $12 \times 12 \text{ mm}^2$ 크기로 자른 조각시편을 사용하였다. 시편은 먼저 RCA 세척 공정을 실시하여 표면을 세정한 후에 티타늄 산화(TiO_2)막을 반응 스퍼터링(reactive sputtering)법으로 형성하였다.

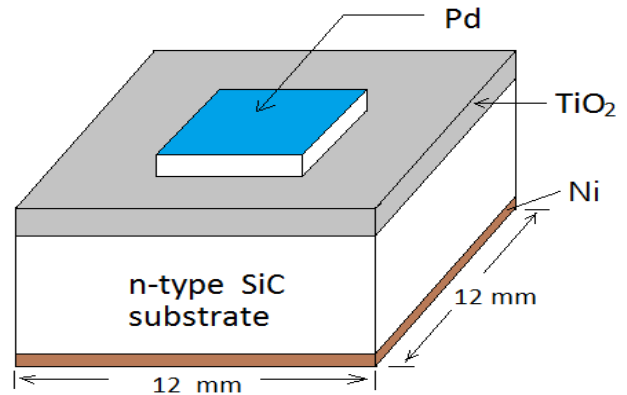


Fig. 1. Cross-sectional diagram of the sensor.

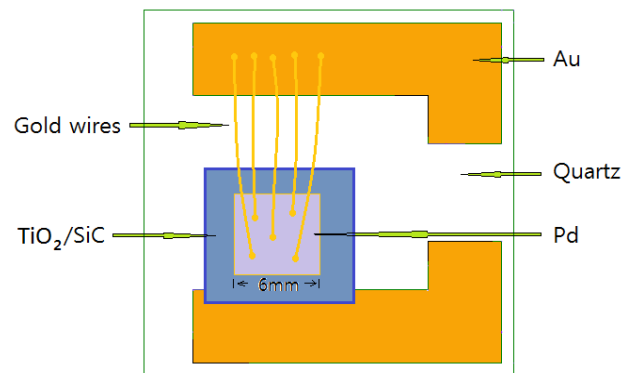


Fig. 2. Top-view image of the sensor attached on a quartz plate.

공정 조건은 상온에서 800 W의 파워와 2 mTorr의 내부 압력에서 Ar/O_2 가스를 40/20 sccm으로 주입한 상태에서 2,500초 동안 진행하여 약 50 nm의 두께를 형성하였다. 그리고 나서 시편의 아래면은 스퍼터를 이용하여 300 W의 파워로 10분 동안 Ni를 증착한 후에 800°C 에서 2분간 추가로 어닐링 공정으로 처리하여 오믹접합이 되도록 하였다. 마지막으로 앞면 전극을 만들기 위해 세도우 마스크(shadow mask)를 사용하여 스퍼터링으로 팔라듐(Pd)를 증착시켜 줌으로써 그림 1과 같이 소자를 완성하였다. 그림 2는 제작한 센서를 석영판에 금으로 전극을 만든 후에 와이어 본딩한 전체 구조를 나타낸 것이다.

2.2 측정

센서의 성능을 평가하기 위해 온도를 가변할 수 있는 석영 튜브관으로 구성된 전기로를 이용하여 상온은

로부터 200°C 및 400°C까지 온도를 조절하여 전기적 특성을 측정하였다. 주입할 수소가스 농도는 질량유량 제어기(MFC)를 이용하여 0, 1,000과 2,000 ppm의 3 단계로 조절하였다. 그리고 센서의 응답특성을 측정하기 위해 그림 3과 같이 반도체 소자 측정기와 LCR Meter 장비로 구성된 일련의 측정도구를 이용하여 전류-전압특성 및 정전용량의 변화를 측정하였다. 이 때 전류의 최대 허용치는 0.1 A까지 제한하였으며, 가변 전압은 ± 4 V 이내로 조절하였다.

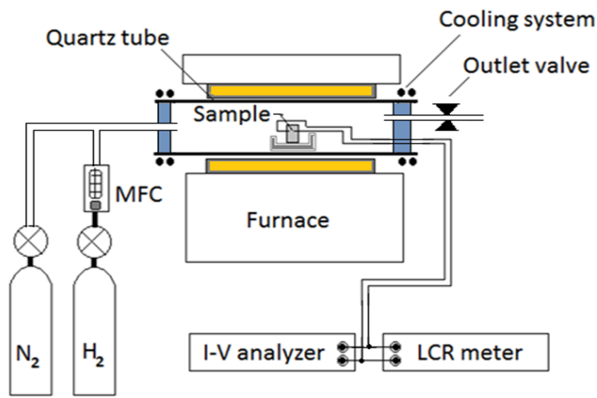


Fig. 3. A set of equipment for testing hydrogen sensors.

3. 결과 및 고찰

반응 스퍼터링으로 제작된 센서의 TiO₂ 박막 구조를 확인하기 위해 SEM 측정을 하였으며, 그림 4는 SiC 기판 위에 두께가 약 50 nm인 TiO₂ 박막이 형성되었음을 확인하였다.

그림 5는 Pd 전극과 n형 SiC 기판 사이에 접합전 에너지 밴드 구조를 나타낸 것이다. Pd의 일함수가 5.1 eV, SiC기판의 전자친화력은 약 4.1 eV, 밴드갭 에너지는 약 3.3 eV이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 SiC의 페르미 준위가 Pd 전극의 페르미 준위보다 상대적으로 위에 있기 때문에 접합한 후에 계면에서는 쇼트키 접합(schottky contact)에 의한 전위 장벽이 형성하게 된다.

한편 TiO₂ 박막의 밴드갭 에너지는 SiC 반도체의 밴드갭 에너지와 비슷한 3.5 eV 정도이다. 따라서 중간에 TiO₂ 산화막이 있어도 SiC기판으로부터 Pd전극으로 향하는 전자가 받게 되는 장벽 높이는 TiO₂ 산화



Fig. 4. SEM image of TiO₂ layer on SiC substrate.

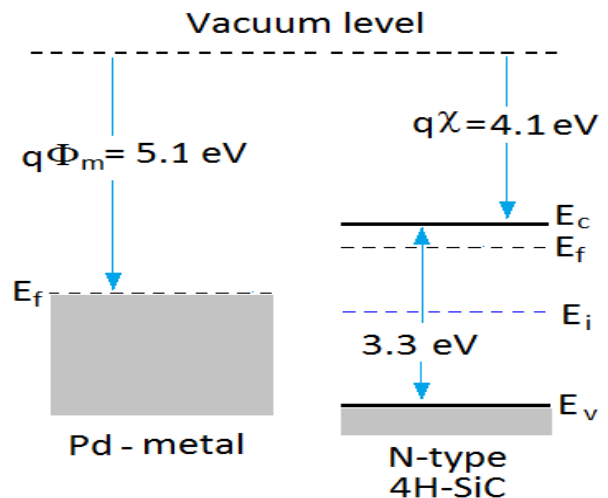


Fig. 5. The Energy band diagram between Pd and SiC.

막의 존재에 상관없이, 전형적인 쇼트키접합 (schottky contact)의 전기적 특성을 보이게 될 것이다. 이는 실리콘 산화막(SiO₂)의 경우, 전자친화력은 약 0.9 eV이고 밴드갭 에너지는 약 9 eV와 확실하게 그 차이가 비교된다.

그림 6은 상온, 200°C와 400°C에서 수소가스 농도의 변화에 따라 ±4 V사이에서 측정한 전류-전압 특성 곡선을 나타낸 것이다. 상온에서는 에너지밴드 구조상으로 M-S (n-type) 접합과 유사하여 그림 6(a)와 같이 전기적으로 정류특성을 보였으며, 수소가스 농도에 따른 변화는 무시할 만큼 작았다. 약 1.7 V 내외의 턴 온 전압(turn-on voltage)이 형성되었으며, 반면에 역방향 바이어스시에는 상대적으로 높은 전위 장벽으로 인하여 매우 작은 역포화 전류가 관측되었다. 한편 온도가 올라갈수록 턴 온 전압은 감소하였다. 이는 순방향

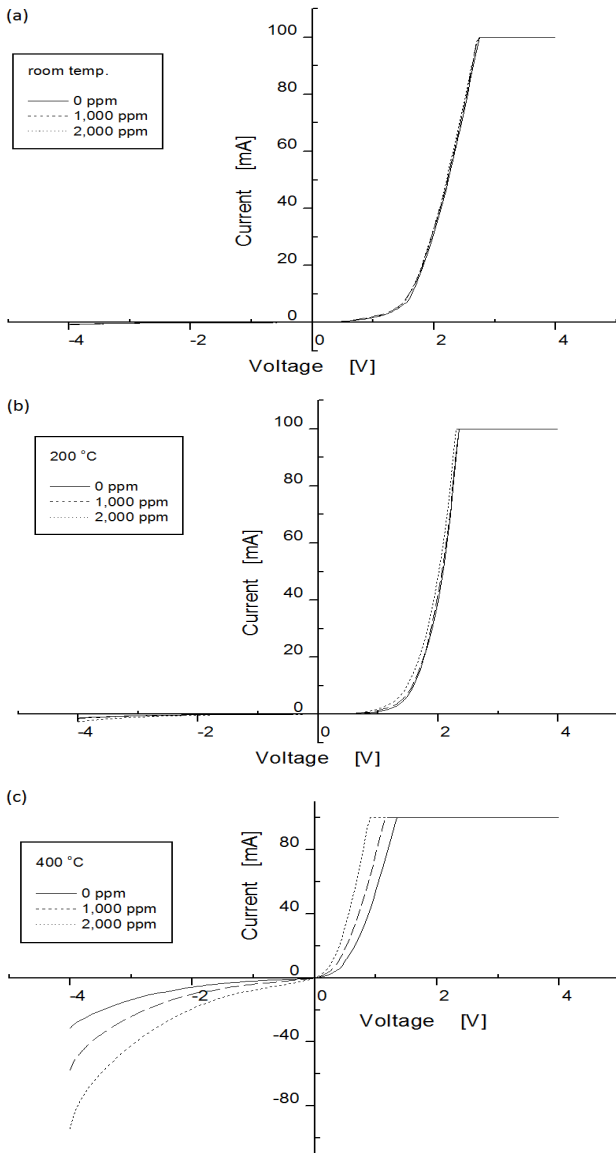


Fig. 6. Dependence of I-V curves on hydrogen concentrations according to temperatures, at (a) room temperature, (b) 200°C, and (c) 400°C.

전류(I_F)-전압(V_F) 관계식이 (1)처럼 주어지는 금속-반도체(MS)접합의 열전자방출이론에 의해 설명할 수 있다.

$$I_F \propto AR^*T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_b - V_F)}{kT}\right) \quad (1)$$

여기에서 R은 리차드슨 상수, k는 볼츠만 상수, T는 절대온도, 그리고 ϕ_b 는 SiC 반도체로부터 Pd 금속전극

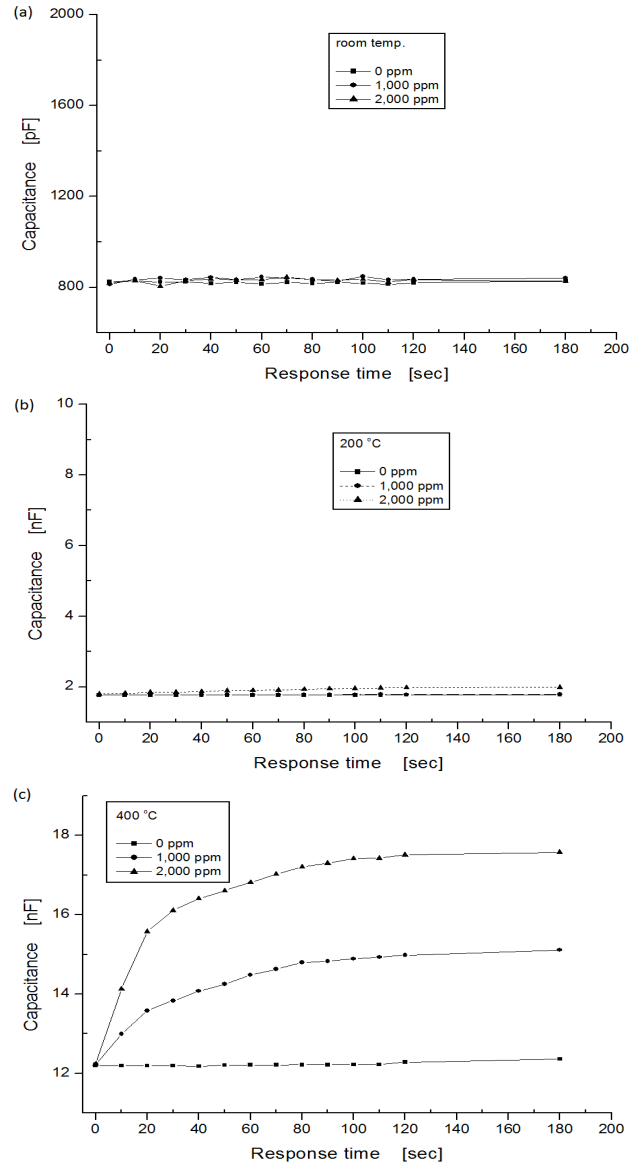


Fig. 7. Dependence of capacitance on hydrogen concentrations according to temperatures, at (a) room temperature, (b) 200°C, and (c) 400°C.

으로 방향으로 전위장벽높이를 의미한다. 즉, 온도가 증가하면, 순방향 전류 성분은 지수함수적으로 증가하게 되므로 턴온 전압이 하강하게 된다. 상온에서 20 0°C의 온도범위에서는 전반적으로 수소가스 농도에 따른 전류의 변화는 미미하였으며, 수소의 농도가 증가할수록 턴온전압은 조금씩 감소하는 양상을 보였다. 이것은 수소가스의 농도에 비례하여, 흡착되는 수소이온에 의한 전기쌍극자의 증가로 전위장벽이 낮아지는 효과에

기인하는 것으로 판단된다. 한편 400°C에서 측정했을 때, 감도가 개선된 결과를 보였으나, 역방향 특성은 높은 온도에 의한 열전자방출 전류가 상대적으로 커짐에 따라 제어되지 않는 결과가 나타났다.

TiO₂ 박막의 유전상수 값은 약 90 정도의 강유전체로서, 정전용량형 센서에 이용한다면 감도 개선에 유리하다. 우리는 고온에서 동작이 가능한 수소 가스 센서를 실험하기 위해 상온으로부터 400°C의 온도범위에서 센서의 정전용량 변화특성을 고찰하였다.

그림 7에서 나타난 바와 같이 (a) 상온, (b) 200°C, (c) 400°C에서 0부터 2,000 ppm의 수소 농도에 대해 시간에 따른 정전용량의 변화를 측정하였다. 전체적으로 수소의 농도가 증가할수록, 센서의 정전용량은 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 Pd 전극에 흡착되는 수소 농도의 증가에 기인한다고 볼 수 있다. 그리고 상온에서는 수소농도에 따른 정전용량의 변화가 작았지만, 온도가 증가할수록 정전용량이 크게 변화하였다. 이는 주위 온도가 높을수록 수소 가스 분자의 활동이 활성화되어 Pd 전극에 좀더 강한 흡착이 일어난 것에 기인한다고 판단된다. 결과적으로 상온보다는 고온인 400°C에서 측정할 때, 정전용량의 변화는 상대적으로 크게 나타났으며, 최종치의 90% 이상에 도달하는 반응 시간(response time)은 약 1분 내외로 나타났다. 한편, 400°C에서 감도(S)는 식(2)와 같이 계산하였을 때, 약 1,000 ppm 당 22% 정도의 높은 정전용량 변화를 보였다.

$$S = \frac{\Delta C}{C_0} \times 100(\%) \quad (2)$$

4. 결론

본 연구에서는 Pd/TiO₂/SiC 구조의 수소가스 센서를 제작하여, 낮은 가스 농도에서도 민감하게 반응하고 400°C의 고온에서도 우수한 감도와 함께 정상적으로 동작함을 확인하였다. TiO₂ 박막은 반응 스퍼터링(reactive sputtering)으로 약 50nm 두께로 형성하였다. 그리고 센서로부터 응답특성을 보기위해 온도변화에 따른 전류-전압 특성 곡선과 정전용량의 변화를 측정하였다. 그 결과, 고온에서 전류-전압특성은 수소 가스 농도의 증가에 따라 턴온 전압이 감소하는 양상이 나타났으며, 정전용량의 변화 특성은 전류-전압특성에

비해 상당히 안정된 결과를 나타냈다. 온도를 높일수록 감도가 증가하였으며, 400°C에서 수소가스의 농도에 따른 정전용량의 변화율은 1,000 ppm당 22%로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (NRF-2015R1D1A1A01057640). 또한 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-나노·소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2009-0082580).

REFERENCES

- [1] C. Lu and Z. Chen, *Sens. Actuator B Chem.*, **140**, 109 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.004>]
- [2] R. N. Ghosh and P. Tobias, *J. Electron. Mater.*, **34**, 345 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0108-3>]
- [3] A. L. Spetz, A. Baranzahi, P. Tobias, and I. Lundstrom, *Phys. Status Solid A Appl. Res.*, **162**, 493 (1997).
- [4] A. Kumar, P. Zhang, A. Vincent, R. M. Cormack, R. Kalyanaraman, H. J. Cho, and S. Seal, *Sens. Actuator B Chem.*, **155**, 884 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.01.065>]
- [5] C. Lu and Z. Chen, *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 12561 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.031>]
- [6] A. Trinchì, S. Kandasamy, and W. Wlodarski, *Sens. Actuator B Chem.*, **133**, 705 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.03.011>]
- [7] C. Lu and Z. Chen, *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 12561 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.031>]
- [8] C. Loa, S. W. Tan, C. Y. Wei, J. H. Tsai, and W. S. Lour, *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 313 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.051>]
- [9] C. Lu and Z. Chen, *Sens. Actuator B Chem.*, **140**, 109 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.004>]
- [10] C. Chaneliere, J. L. Autran, A. B. Devine, and B. Balland, *Mater. Sci. Eng. B Rep.*, **22**, 269 (1998).
- [11] J. Yu, G. Chen, C. X. Li, M. Shafiei, J. Z. Ou, J. du Plessis, K. Kalantar-zadeh, P. T. Lai, and W. Wlodarski, *Sens. Actuator B Chem.*, **172**, 9 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.02.021>]