

## Pd-SiC 쇼트키 다이오드를 이용한 CH<sub>4</sub> 가스센서

### CH<sub>4</sub> Gas Sensor Utilizing Pd-SiC Schottky Diode

김창교\*·이주현\*·이영환\*  
(Chang Kyo Kim, Joo Hun Lee and Young Hwan Lee)

#### Abstract

The mechanism of methane sensing by Pd-SiC diode was investigated over the temperature range of 400~600°C. The effects of methane gas reaction on the parameters such as barrier height, initial rate of methane gas reaction are investigated. The methane gas reaction kinetics on the device are also discussed. The physical and chemical mechanism responsible for methane detection are proposed. Analysis of steady-state reaction kinetics using I-V method confirmed that methane gas reaction processes are responsible for the barrier height change in the diode.

**Key words(중요 용어)** : SiC, Schottky Diode, Methane, Gas Sensor

#### 1. 서론

Pd와 Pt같은 noble metal은 표면에 수소 분자를 수소 원자로 분해하여서 흡착시키는 촉매 역할을 하고[1], 흡착된 원자가 금속 표면의 유효 일함수를 변화시키는 역할을 한다[2-5]. 메탄과 같이 탄화수소계 화합물은 쇼트키 다이오드, MOS 캐패시터, MOSFET 같은 마이크로일렉트로닉 디바이스의 촉매전극의 표면에서 공기중의 O<sub>2</sub>와 반응하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>로 분해된다. H<sub>2</sub>는 수소원자로 분해되어서 금속-산화물 계면으로 확산되고 계면에서 전기 이중층을 형성한다. 이로 인해 가스의 흡착은 디바이스의 전기적 특성을 변화시킨다. 마이크로 일렉트로닉 디바이스를 이용한 가스 센서에 대한 많은 연구가 이루어졌고 많은 연구성과가 있었다. 그러나 이러한 디바이스의 대부분은 실리콘을 기판으로 사용함으로써 안정적으로 동작하는 온도가 150°C 정도로 제한적이었다. 그러나 자동차 배기가스와 같은 고온에서 가스 농도를 측정해야 하거나 400°C 이상의 고온에서 가스의 분해가 이루어지는 CH<sub>4</sub>같은 포화탄화수소[6]를 감지해야 할 경우에는 실리콘을 기판으로

하는 디바이스는 이용할 수 없었다. 최근에 이와같은 문제는 SiC와 다이아몬드같은 wide band gap 반도체를 사용함으로써 해결할 수 있었다[6-7]. 본 논문에서는 400°C~600°C의 고온에서 동작하는 Pd-SiC 쇼트키 다이오드를 이용한 메탄 가스 센서를 개발하였다. Pd-SiC 쇼트키 다이오드 가스 센서에 대한 전류 전도 매카니즘과 디바이스의 가스 감지에 대한 모델을 제시하였다.

#### 2. 실험 방법

Pd-nSiC-Ti 쇼트키 다이오드는 n형 6H-SiC 웨이퍼를 이용하여 제작하였다. Ti층은 용성 접촉을 위하여 n형 SiC 기판위에 증착시키고 아르곤 가스 분위기에서 450°C에서 30분 동안 열처리 하였다. 1000Å Au 박막을 Ti위에 증착시켰다. 그리고 촉매전극 역할을 하는 두께 800Å의 Pd막은 10<sup>-3</sup>Torr의 진공에서 아르곤 플라즈마를 형성하여 d.c. magnetron sputtering을 사용하여 실리콘 카바이드의 앞면에 800Å 정도로 증착시켰다.

#### 3. 결과 및 고찰

쇼트키 다이오드의 열 이온 전계 방출 전도 매카니즘 (thermionic-field emission conduction

\* : 순천향대학교 전기공학과  
(충남 아산시 신창면 읍내리, Fax:0418-530-1333)

mechanism)에 따라서  $V > 3kT$ 인 순방향 바이어스에서 I-V특성은 다음식으로 나타난다[8].

$$I = I_0 \exp(qV/nkT) \quad (1)$$

여기서, k는 볼츠만 상수, T는 절대온도 K, n은 이상계수 그리고  $I_0$ 는 포화전류이고 다음 식으로 표시된다.

$$I_0 = AA^{**} T^2 \exp(-\phi_b/\phi_T) \quad (2)$$

여기서,  $A^{**}$ 는 리차드슨 상수, A는 접합 면적,  $\phi_b$ 는 장벽의 높이,  $\phi_T$ 는  $kT/q$ 를 나타낸다. 그림 1은 공기중에서와 4800ppm의  $CH_4$  분위기에서의  $\ln(I)$  대 V의 그래프를 나타내고 그래프가 선형임을 보여주고 있다. 이다. 이 그래프는 선형적이다. 이것은 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 전류 전도 메카니즘이 열 이온 전계 방출 메카니즘에 의해 지배된다는 것을 나타낸다.

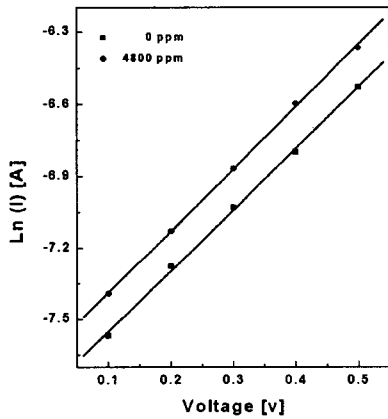


그림 1. 500°C에서 (1)공기분위기와 (2) 4800  $CH_4$  분위기에서의 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 I-V 특성

Fig. 1. I-V characteristics of Pd-SiC Schottky diode at  $T=500^\circ C$  in (1) air and (2) 4800ppm  $CH_4$  in air.

포화전류  $I_0$ 는 그림 1에서  $V=0V$ 일 때의  $\ln(I)$ 로부터 구할 수 있다. 장벽 높이  $\phi_b$ 는  $I_0$ 를 식 (2)에 대입함으로써 계산할 수 있다. Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 장벽 높이는 공기중일 때 0.4547eV이다. 4800 ppm의  $CH_4$ 가스를 주입했을 때 포화전류는  $41 \mu A$ 에서  $47 \mu A$ 로 변화하였다. 그 결과  $CH_4$ 가스를 주입하여서 디바이스에 반응하였을 때 장벽높이가

4.08meV 감소하였다. 즉  $CH_4$ 가스 주입시 장벽 높이가 감소하고 이로 인하여 전도 전류가 증가되었다는 것을 보여주었다.

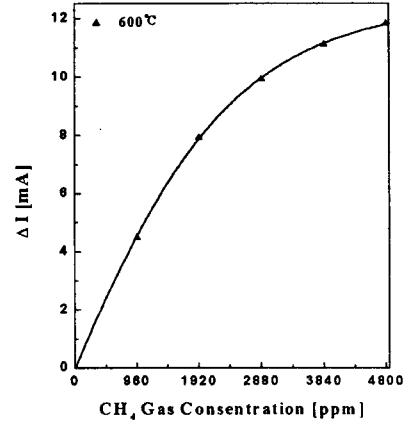


그림 2. 600°C에서 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의  $CH_4$ 농도 변화에 따른 다이오드 전류 변화 ( $\Delta I$ )

Fig. 2. Change in current,  $\Delta I$ , with  $CH_4$  concentration for Pd-SiC Schottky diode at  $600^\circ C$ .

그림 2는 600°C에서 3V의 순방향 바이어스 전압을 인가한 후 가스 주입시 전류변화  $\Delta I$  대  $CH_4$  농도 변화에 따른 센서의  $CH_4$  가스 감도를 보여주고 있다. 그림 2에서  $CH_4$ 를 주입하였을 경우에 초기에는  $\Delta I$ 가 급격하게 증가하다가 점차 포화되어가는 것을 보여주고 있고  $CH_4$  농도가 증가함에 따라서  $\Delta I$ 가 커진다는 것을 보여주고 있다. 이는 세라믹 가스 센서에 비교하여 매우 우수한 성능을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

그림 3은  $CH_4$  4800ppm을 주입한 후 3V의 순방향 바이어스 전압을 인가한 다양한 온도 조건에서의 과도 상태응답을 보여준다. 초기 범위에서의 전류의 변화율( $\Delta(\Delta I)/\Delta t_{initial}$ )은  $\Delta I$  대 시간의 그래프에서 얻어진다. 온도가 증가함에 따라서 전류 변화의 초기 변화율( $\Delta(\Delta I)/\Delta t_{initial}$ )가 증가하고  $\Delta I$ 도 커지는 것을 보여주고 있고 가스 반응 시간이 10초 이내로 매우 빠르다는 것을 보여주고 있다. 이것은 고체 표면에서 반응 속도론의 충돌 이론에 의해 설명되어질 수 있다.

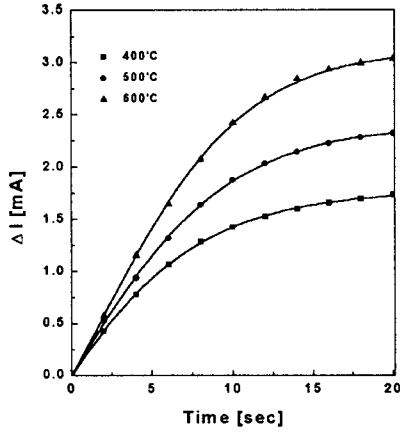
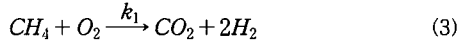


그림 3. 여러 온도에서 4800ppm CH<sub>4</sub> 가스 주입시 온도 변화에 따른 다이오드 전류의 변화

Fig. 3. Reaction transient behavior of Pd-SiC Schottky diode upon exposure to 4800ppm CH<sub>4</sub> in air at several temperature.

다이오드에 메탄 가스 주입시 다이오드에서 일어나는 반응을 다음과 같이 가정할 수 있다.



여기서,  $k_1$ ,  $k_2$  그리고  $k_{-2}$ 는 반응속도 상수를 나타내고  $H_a$ 는 수소 원자를 나타낸다. 식 (3)은 CH<sub>4</sub> 가스와 O<sub>2</sub> 가스가 Pd 표면 위에서 반응하여서 수소 분자가 생성되는 것을 보여주고 있다. 식 (4)는 생성된 수소 분자가 원자로 분해되어서 Pd-SiC 계면으로 확산된 후에 계면에서 쌍극자 이중층을 생성하는 것을 나타낸다. 정상상태에서 식 (3)과 식 (4)을 반응속도론을 이용하여 구한 Pd-SiC 표면에서의 수소분율  $\theta$ 는 다음과 같다.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = k_0(P_{CH_4})^{1/4} \quad (5)$$

여기서  $k_0$ 는 속도상수를 나타내는 상수이다. Pd-SiC 계면에서 수소 흡착에 의하여 유기된 수소 쌍극자층의 전압 변화  $\Delta V$ 가 계면에서의 수소 분율에 비례하기 때문에 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\Delta V = \Delta V_{max} \theta \quad (6)$$

식 (5)와 식 (6)을 이용하여 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{\Delta V} - \frac{1}{\Delta V_{max}} = \frac{1}{\Delta V_{max}} \frac{1}{k_0} \left( \frac{1}{P_{CH_4}} \right)^{1/4} \quad (7)$$

여기서,  $\Delta V_{max}$ 는 주어진 온도에서 최대 전압 변화를 나타낸다. 식 (2)와 식 (7)을 이용하여 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{\ln(I_{og}/I_o)} = \frac{1}{\ln(I_{ogmax}/I_o)} + \frac{1}{\ln(I_{ogmax}/I_o)} \frac{1}{k_0} \left( \frac{1}{P_{CH_4}} \right)^{1/4} \quad (8)$$

식 (8)로부터  $1/(\ln I_{og}/I_o)$  대  $(1/P_{CH_4})^{1/4}$ 의 그래프가 직선을 나타내고 y축 절편은  $1/(\ln I_{og}/I_o)$ 이고 기울기가  $1/(\ln I_{ogmax})$ 인 것을 알 수 있다. 그림 4는 Pd-SiC 쇼트키다이오드에서  $1/(\ln I_{og}/I_o)$  대  $(1/P_{CH_4})^{1/4}$ 의 그래프를 나타내고 실제로 선형인 것을 보여주고 있다. 이는 CH<sub>4</sub>가스가 다이오드와 반응시 식 (3)과 식 (4)에 의하여 반응하는 것을 보여 주고 있다. 또한 열이온 전계 방출 구조에 의하여 다이오드가 지배받는다는 것을 보여 주고 있다.

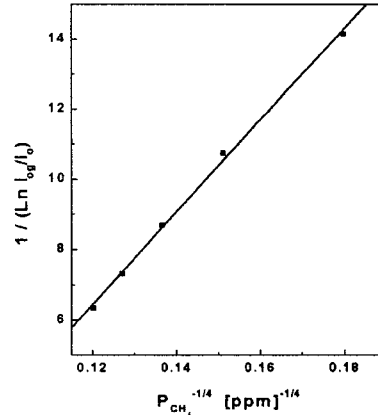


그림 4. 600°C에서 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 CH<sub>4</sub> 가스 반응의 정상상태 반응 속도론 분석.

Fig. 4. Steady state reaction kinetic analysis for CH<sub>4</sub> reaction of Pd-SiC Schottky diode at 600°C.

그래서 I-V 분석방법에 의한 이론과 실험 데이터로 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 메탄 반응 속도론을 확인하였다.

#### 4. 결 론

CH<sub>4</sub> 가스를 감지할 수 있는 Pd-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하였고, 400°C부터 600°C사이의 고온에서 메탄가스 감지 특성을 분석하였다. I-V 특성 분석 결과 전류 전도가 다이오드가 열이온 전계 방출 구조에 의하고 ln(I) 대 V그래프로부터 장벽 높이를 구할 수 있었다. CH<sub>4</sub> 가스 반응시 장벽 높이의 변화가 온도가 증가함에 따라서 증가하였다. 이는 온도가 증가함에 따라서 디바이스의 CH<sub>4</sub>가스 감도가 증가하였음을 나타낸다. 또한 온도가 증가하고 CH<sub>4</sub> 가스 농도가 증가함에 따라서 반응 속도의 초기값이 증가함을 보여 주었다. I-V 특성과 I-t 실험값을 분석함으로써 제시된 디바이스의 반응 속도론을 확인하였다.

#### 참고문헌

[1] F. A. Lewis, The Palladium Hydrogen System (Academic, New York, 1967).

[2] J. Horiuti and T. Toya, in Solid State Surface Science, edited by M. Green (Marcel Dekker, New York, 1969).

[3] I. Lundstrom, M. S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundkvist, Appl. Phys. Lett., 26, 55 (1975).

[4] T. L. Poteat and B. Lalevic, IEEE Trans. Electron Devices, ED-29 123 (1982).

[5] W. P. Kang and C. K. Kim, J. Appl. Phys. 75, 4237 (1994).

[6] A. Arbab, A. Spetz and I. Lundstrom, Sensors and Actuators B, 15-16, 19 (1993).

[7] W. P. Kang, Y. Gurbuz, J. L. Davidson and D. V. Kerns, J. Electrochem. Soc. 141, 2231 (1994).

[8] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Physics (Wiley-Interscience, New York, 1981).