

## Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 수소 가스 감지 특성

### A Study on a Palladium-Silicon Carbide Schottky Diode as a Hydrogen Gas Sensor

이 주 현 · 이 영 환 · 김 창 교 · 조 남 인\*

(Joo-Hun Lee, Young-Hwan Lee, Chang-Kyo Kim and Nam-Ihn Cho)

순천향대학교 전기공학과, \*선문대학교 전자공학과

**Abstract** - A Pd-SiC Schottky diode for detection of hydrogen gas operating at high temperature was fabricated. Hydrogen-sensing behaviors of Pd-SiC Schottky diode have been analyzed as a function of hydrogen concentration and temperature by  $I-V$  and  $\Delta I-t$  methods under steady-state and transient conditions. The effect of hydrogen adsorption on the barrier height was investigated. Analysis of the steady-state kinetics using  $I-V$  method confirmed that the atomistic hydrogen adsorption process is responsible for the barrier height change in the diode.

#### 1. 서 론

1975년 Lundstrom[1]에 의해서 H<sub>2</sub> 가스를 감지 할 수 있는 Pd-MOS(Pd-gate metal-oxide-semiconductor) 다이오드가 처음 보고된 이래로, 쇼트키 장벽 다이오드(Schottky barrier diode), MOS(metal-oxide-semiconductor)캐패시터와 MOSFET(metal-oxide-semiconductor field effect transistor)를 기본 구조로 하는 가스 센서에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 실리콘을 이용한 가스 센서는 대략 200°C 이하의 낮은 온도에서 동작된다. 그러므로 자동차 배기 가스와 같은 고온에서 가스를 감지 하여야 할 경우 실리콘을 기판으로 이용할 수 없다. SiC 나 다이아몬드 박막 같은 넓은 금지대역폭을 갖는 반도체를 이용하여 이러한 문제를 해결할 수 있다[2,3]. 본 연구에서는 고온에서 동작 가능한 SiC 표면 위에 귀금속 촉매인 Pd를 스퍼터링(sputtering)으로 증착하여 Pd-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하여, H<sub>2</sub> 가스 감지 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 디바이스의 제작

반도체 물질인 실리콘(Si) 또는 갈륨아세나이드

(GaAs)보다 항복 전압(breakdown), 금지 대역폭, 최대 동작 온도가 높고, 고온에서도 가스 감지가 용이한 n형 6H-SiC를 기판을 이용하여 H<sub>2</sub> 센서를 제작하였다. 디바이스 공정은 먼저 n형 6H-SiC 웨이퍼를 초음파 세척기를 이용하여 TCE 용액에서 3분, 아세톤(acetone) 용액에서 3분, 메틸 알코올(methyl alcohol) 용액에서 3분, 탈 이온수에서 3분 동안 세척하였다. 세척된 SiC의 저항성 접촉을 위하여 Ti를 증착한 후에 Ti의 산화를 방지하기 위하여 Ti 위에 Au를 증착하였다. shadow mask를 이용하여 스퍼터링 방법으로 지름이 1mm인 원형 Pd 게이트를 형성하였다.

##### 2.2 가스 감도 측정

Pd-SiC 쇼트키 다이오드를 초기에는 공기 분위기에서 전류를 측정하고, H<sub>2</sub> 가스를 주입함에 따라서 흡착에 따른 전류값 변화를 측정하기 위해서 외부의 공기가 차단될 수 있는 test box를 제작하였고, H<sub>2</sub> 주입시 가스의 원활한 흐름을 용이하게 하기 위해서 저속의 fan을 동작하게 하여 그 안에서 실험을 실시하였다. 100°C-500°C 온도 조건에서 공기와 H<sub>2</sub> 농도에 따른 전류 변화와 시간에 따른 전류 변화, 과도 상태 응답을 조사하였다.

#### 3. 결과 및 토의

열 이온 방출(thermionic emission) 이론에 따라서  $V > 3kT$ 인 순방향 바이어스에 대한  $I-V$  특성 관계식은 다음 식으로 표기한다[4].

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

여기서  $k$ 는 볼츠만 상수(Boltzmann constant),  $T$ 는 절대온도,  $n$ 은 이상계수(ideality factor)이며,  $I_0$ 는 포화전류이고 다음 식으로 나타낸다.

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

여기서  $A^{**}$ 는 유효 Richardson constant,  $A$ 는 접합면적(junction area),  $\phi_b$ 는 장벽 높이,  $\phi_T =$

$kT/q$  이다. 그림 1은 Pd-SiC 쇼트키 다이오드에서 Air와 H<sub>2</sub> 농도 800 ppm에 대한 값을 그래프로 나타내고 있으며, 선형임을 보여준다. Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 전류 전도 메카니즘 (mechanism)이 열 이온 전계 이론에 따른다는 것을 의미한다. 포화 전류  $I_0$ 는 0V 전압에서  $\ln(I)$ 값으로부터 구할 수 있으며, 장벽의 높이  $\phi_b$ 는 식 (2)로부터 계산할 수 있다. 온도 50°C Air 분위기에서 포화 전류와 장벽의 높이는 0.007 mA와 0.5534 eV이며, 800 ppm H<sub>2</sub> 각각의 분위기에서의 포화 전류는 0.01215 mA로 변화하였다. 장벽의 높이는 수소 분위기에서 0.0142 eV 감소하였다. 즉 H<sub>2</sub>가스 주입시 장벽 높이가 감소하고 이로 인하여 전도 전류가 증가되었다는 것을 보여주었다.

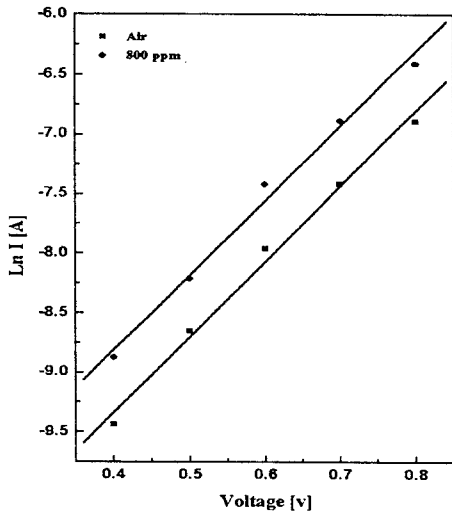


그림 1. 50°C에서 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 I-V특성

그림 2는 온도 50°C, 3V의 순방향 바이어스 전압에서 전류 변화( $\Delta I$ ) 대 H<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 센서의 H<sub>2</sub> 가스 감도를 나타내고 있으며, H<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라서  $\Delta I$ 가 급격하게 증가하다가 H<sub>2</sub> 농도가 800 ppm일 때 포화되고 있음을 보여주고 있다. 그림 3은 H<sub>2</sub> 농도가 800 ppm이고, 2V의 순방향 바이어스 전압에서 온도에 따른  $\Delta I$ 를 나타내는 과도 상태 응답을 보여준다. 온도가 증가함에 따라서 전류 변화의 초기 변화율  $[\Delta(\Delta I)/\Delta t]_{initial}$ 도 증가하고  $\Delta I$ 값도 커지는 것을 보여주고 있으며, 또한 가스 반응 속도가 매우 빠르다는 것을 보여주고 있다. 이것은 고체 표면에서 반응속도론의 충돌 이론(collision theory)으로 설명되어진다. H<sub>2</sub> 가스가 Pd 표면 위에 수소 분자로 흡착된 후 수소 원자로 분해되어서 Pd-SiC 계면으로 확산된다. 여기서 수소 원자는 쌍극자 이중층

을 형성하게 된다. 정상 상태의 조건에서 반응속도론을 이용하여 Pd-SiC 계면에서의 분율 (coverage fractional)  $\theta$ 는 다음과 같다.

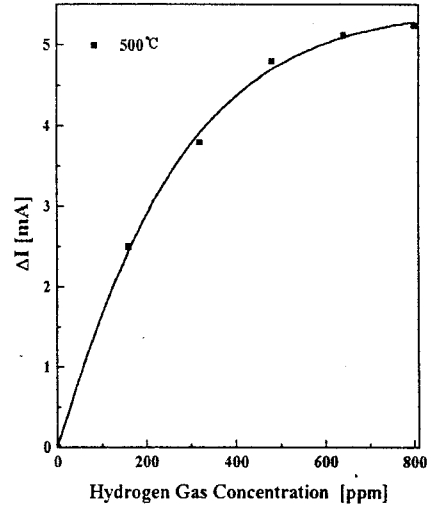


그림 2. 온도 50°C에서 H<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 전류의 변화 ( $\Delta I$ )

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k_o (P_{H_2})^{1/2} \quad (3)$$

여기서  $k_o$ 는 속도 상수를 나타낸다. Pd-SiC 계면에서 수소 흡착에 의하여 유기된 수소 쌍극자층의 전압 변화  $\Delta V$ 가 계면에서의 수소 쌍극자 분율에 비례하기 때문에 다음과 같은 식을 얻었다.

$$\Delta V = \Delta V_{max} \theta \quad (4)$$

이다. 그러므로 식 (3)과 식 (4)을 이용하여 다음과 같은 식을 얻었다.

$$\frac{1}{\Delta V} - \frac{1}{\Delta V_{max}} = \frac{1}{\Delta V_{max}} \frac{1}{k_o} \left(\frac{1}{P_{H_2}}\right)^{1/2} \quad (5)$$

여기서  $\Delta V_{max}$ 는 주어진 온도에서 최대 전압 변화를 나타낸다. 식 (2)와 식 (5)를 이용하여 다음 식을 얻었다.

$$\frac{1}{\ln(I_{og}/I_o)} = \frac{1}{\ln(I_{og,max}/I_o)} + \frac{1}{\ln(I_{og,max}/I_o)} \left(\frac{1}{k_o P_{H_2}}\right)^{1/2} \quad (6)$$

식 (6)으로부터 H<sub>2</sub> 가스가 앞에서 기술한대로 반응한다면,  $1/\ln(I_{og,max}/I_o)$  대  $(1/P_{H_2})^{1/2}$ 의 그래프가 직선을 나타내고 y축 절편은  $1/\ln(I_{og,max}/I_o)$ 이고 기

울기가  $1/(\ln I_{0g \max})$ 인 것을 알 수 있다.

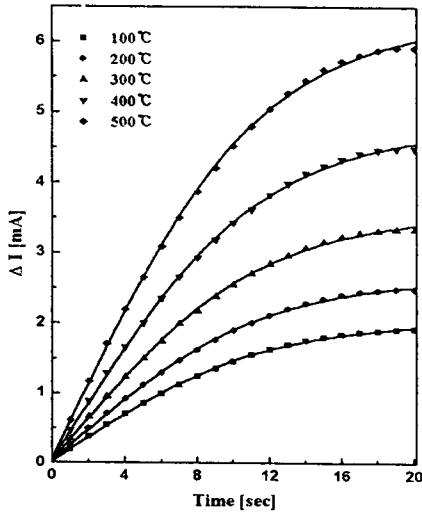


그림 3. 수소 농도 800 ppm에서의 온도에 따른 과도 상태 응답

그림 4로부터  $(1/P_{H_2})^{1/2}$  대  $1/\ln(I_{0g \max}/I_0)$ 에 대한 그래프가 실제로 선형임을 보여주고 있다. 그러므로 실험 결과로부터 디바이스가 제안한 반응 속도론을 만족한다는 것을 증명하였다.  $I-V$  분석 방법에 의한 이론과 실험 결과로 Pd-SiC 쇼트키 다이오드에서의 수소 반응속도론을 확인하였다.

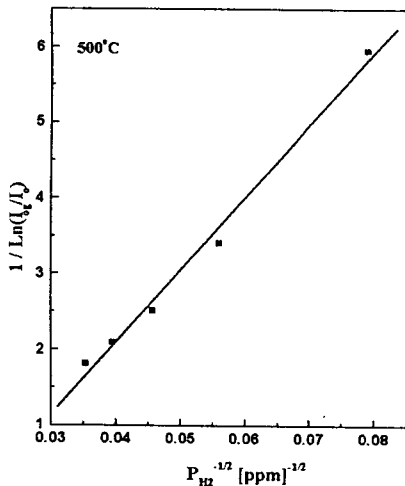


그림 4. 정상 상태에서의 수소 흡착 반응

#### 4.결 론

$H_2$  가스 감지를 위한 Pd-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하여 고온에서 수소 흡착을 분석하였다. 장벽의 높이는  $\ln(I) - V$ 관계로부터 결과를 얻었으며, 전류 전도의 메카니즘은 열 이온 방출 이론에 근거한다는 것을 확인하였다. 장벽의 높이 변화는  $H_2$  흡착과 온도 변화에 따라서 변화하였으며, 고온일수록  $H_2$  감도가 증가하였다. Pd-SiC 쇼트키 다이오드에서  $H_2$  흡착의 반응 속도는  $H_2$  농도와 온도에 비례하였으며,  $I-V$ 특성과  $I-t$ 관계를 통해서 수소 흡착에 대한 디바이스의 반응속도론을 확인하였다.

#### REFERENCES

- [1] I. Lundstrom, M. S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundkvist, Hydrogen sensitive MOS field-effect transistor, Appl. Phys. Lett., 26 (1975)55-57.
- [2] A. Arbab, A. Spaz and I. Lundstrom, Gas sensors for high temperature based on metal-oxide-silicon carbide (MOSiC) devices, Sensors and Actuators B, 15-16 (1993)19-23.
- [3] W. P. Kang, Y. Gurbuz, J. L. Davidson and D. V. Kerns, A new hydrogen sensor using a polycrystalline diamond-based Schottky diode, J. Electrochem. Soc. 141 (1994)2231-2234.
- [4] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Physics, (Wiley-Interscience, New York, 1981)