

Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드 구조를 갖는 CO 가스 감지특성에 관한 연구

이주현, 이재홍, 장석원, 이의식, 김창교
나센, 순천향대학교

A study on monoxide gas sensing characteristics of Pt-SnO₂-SiC Schottky diode

Joo Hun Lee, Jae Hong Lee, Suk Won Jang, Eui Sik Lee, Chang Kyo Kim
NASEN Co., Ltd., Soonchunhyang Univ.

Abstract - The Pt-doped SnO₂ thin film for CO sensor applications obtained by RF sputtering from a target of the same compound in an Ar-O₂ atmosphere. Pt-SnO₂-SiC Schottky diode detection of CO gas Cause the remarkable change in electrical resistivity of the semiconductor. the good gas sensitivity is shown when annealing condition is 600°C, 1hr in RTP and detected temperature is 350°C.

/180sec, 950°C/80sec 열처리 하였다. 가스 감응물질 SnO₂는 4×4 mm 크기로 1000Å 증착하였으며 물질의 안정화를 위해서 600°C/1h의 조건으로 열처리 하였다. 가스 감지에 대한 촉매 역할로 직경 2.5 mm, 두께 300 Å으로 Pt를 증착하고, 외이어 연결(wire bonding)을 위해서 직경 1 mm의 Au를 증착하였다. 그림 1은 CO 가스 센서의 제작 공정을 보여주고 있다.

1. 서 론

쇼트키 다이오드(Schottky diode)는 금속-N형 반도체로 이루어졌으며, 금속의 일함수가 반도체의 일함수보다 크기 때문에 반도체의 전도 전자의 에너지가 금속의 전도 전자 에너지보다 크게 된다. 따라서 전자는 높은 에너지에서 낮은 에너지 방향으로 이동하게 된다. 전자의 이동이 발생되면 금속과 반도체의 계면에서는 금속측에 음전하를 가진 전자가 과잉되어 금속은 음으로 대전되며, 반도체측에서는 전자의 부족으로 양으로 대전하게 된다. 반도체에서 금속의 전자이동을 저지하는 방향으로 전계가 발생되어 전자의 이동량이 따라서 커지게 된다. 전자의 이동은 금속과 반도체의 페르미 준위(Fermi level)가 일치 할 때까지 계속되며, 금속-반도체의 접촉 부분에 만곡을 형성시킨다. 접촉부에 생긴 만곡을 전위 장벽이라 하며 장벽의 높이는 금속과 반도체의 일함수 차이를 의미한다. 그 접합의 경계 영역에 전위 장벽이 형성된 것을 쇼트키 다이오드라고 한다. 이러한 쇼트키 장벽 다이오드를 기본 구조로 하는 가스센서의 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 센서의 감도나 선택도는 다양한 금속 촉매를 첨가하여 우수한 특성을 지니도록 한다. 실리콘을 기반으로 이용한 가스센서는 안정적으로 동작되는 온도가 200°C로 제한되어 있다^[1]. 그러므로 400°C 이상의 고온에서 배출되는 메탄 가스를 감지하기 위해서는 실리콘 기판을 이용할 수 없다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 광대역폭(wide band gap)을 갖는 SiC를 이용하여 가스센서를 연구 개발하였다^[2,3]. 본 연구에서는 200-350°C의 고온에서 동작하는 Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드 구조를 CO 가스센서를 제작하여 소자의 계면에서 일어나는 CO 가스 흡착속도, 압력, 온도에 따른 I-V 특성 변화를 분석하여 확인하였다.

2. 본 론

2.1 소자 제작

N형 4H-SiC 기판을 이용하여 Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하였다. SiC 기판을 초음파 세척기를 사용하여 TCE(trichloroethylene)용액, 아세톤, 메틸 알코올에서 순차적으로 세척한 후에 탈이온수(DI water)에서 rinse하였다. 오음성 접촉(ohmic contact)을 위하여 SiC 기판의 후면에 Ni/Au 박막을 3000Å/300Å 스퍼터링법을 이용하여 증착하였다. 오음성 접촉 특성을 위해서 4×10⁻⁶ torr 진공 조건의 RTP에서 두 단계로 530°C

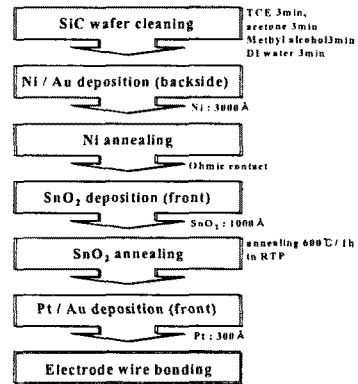


그림 1. CO 가스센서의 제작 순서도.
Fig. 1. Flow chart of the fabrication for CO gas sensor.

그림 2(a)는 CO 가스센서의 실제 샘플 사진이며, 그림 2(b)는 감응 물질 SnO₂의 표면을 SEM으로 촬영한 사진을 보여주고 있다. SnO₂의 입자 크기는 20 nm 내외로 증착 되었으며, 열처리 공정으로 감응 물질의 균일한 형태로 안정되게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

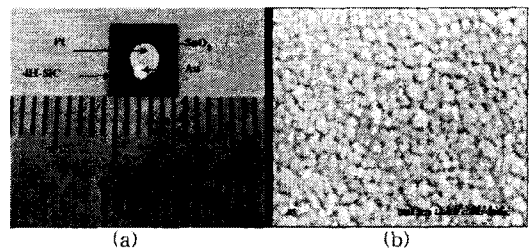


그림 2. 완성된 CO 가스센서 사진과 감응 물질 SnO₂의 SEM 사진.
Fig. 2. The fabricated CO sensor photograph and SEM of SnO₂.

2.2 실험장치 및 측정방법

기체 상태로 존재하는 CO 가스를 온도와 압력, 전압에 따른 I-V 특성을 확인하기 위해서 tube furnace 내부

에 센서를 고정 시키고 가스를 주입하였다. 가스의 유량과 농도는 MFC를 이용하여 조절하였으며, 주입된 가스 농도에 따른 전류 변화를 data acquisition board(DAQ)를 이용하여 신호를 취득하고 Labview 프로그램을 통하여 실시간 모니터링 하였다.

2.3 실험 결과 및 고찰

쇼트키 다이오드에서 열이온 전계 방출(thermionic field emission) 이론을 기초로 한 순방향 바이어스의 I-V특성에 관한 식은 다음과 같이 표기한다^[4].

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

여기서 k는 볼츠만 상수(Boltzmann constant), T는 절대 온도, n은 이상계수(ideality factor)이며, I_0 는 포화 전류로서 다음 식으로 나타낸다.

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

여기서 A^{**} 는 유효 리차드슨 상수, A는 집합면적, ϕ_b 는 장벽 높이, $\phi_T = kT/q$ 를 나타낸다.

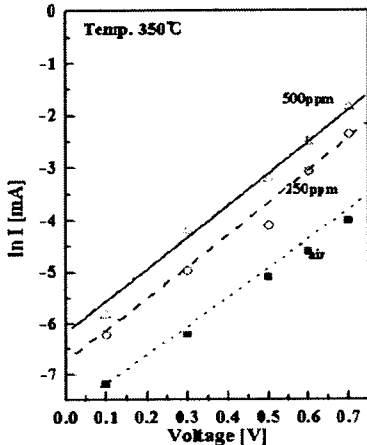


그림 3. 350°C에서 Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드의 공기과 500 ppm CO 가스 분위기에서의 I-V특성.

Fig. 3. I-V characteristics of Pt-SnO₂-SiC Schottky diode in air and 500 ppm CO environment at 350°C.

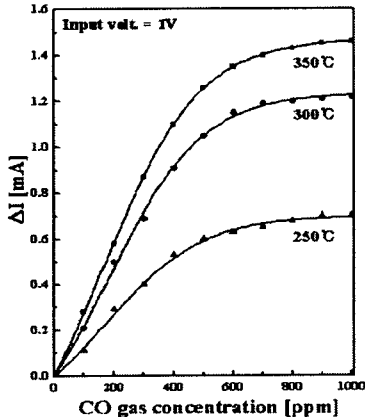


그림 4. 다양한 온도에서 CO 가스 농도 변화에 따른 Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드의 전류 변화(ΔI).

Fig. 4. Change in current ΔI, with CO concentration for Pt-SnO₂-SiC Schottky diode at various temperatures.

그림 3은 Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드의 공기 분위기와 500 ppm CO 가스 분위기에서의 전압 변화에 따른 ln(I) 변화 특성을 나타내고 있으며 ln(I)-V의 선형 그래프를 보여주고 있다. 이것은 식 (1)로부터 Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드의 전류 전도 메커니즘이 열이온 방출 이론에 따른다는 것을 의미한다.

그림 4는 다양한 온도에서 1V의 순방향 바이어스 전압을 인가한 후 전류(ΔI) 대 CO 농도 변화에 따른 관계 그래프를 나타내고 있다. CO 농도가 증가함에 따라서 ΔI가 급격히 증가하다가 포화되고 있음을 보여주고 있다. 또한 온도가 증가함에 따라서 ΔI가 증가함을 나타내고 있다. 이러한 현상은 고체 표면상에서의 반응 속도의 충돌 이론에 의하여 설명되어질 수 있다. 반응 분자의 농도가 더 높아지거나 반응 온도가 높아질수록 반응 분자는 흡착점과 더 많이 충돌한 후에 흡착되기 때문이다^[5].

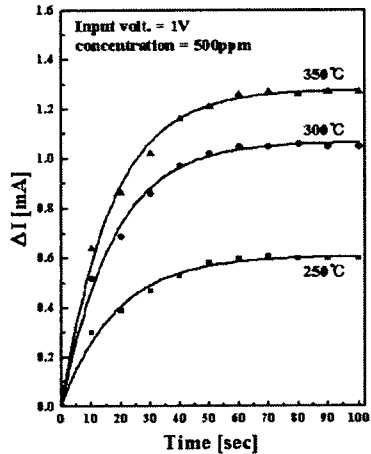


그림 5. 500 ppm CO 가스 분위기에서의 Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드의 온도 변화에 따른 과도 상태 응답.

Fig. 5. Adsorption transient behavior of Pt-SnO₂-SiC Schottky diode upon exposure to 500 ppm CO in air at various temperatures.

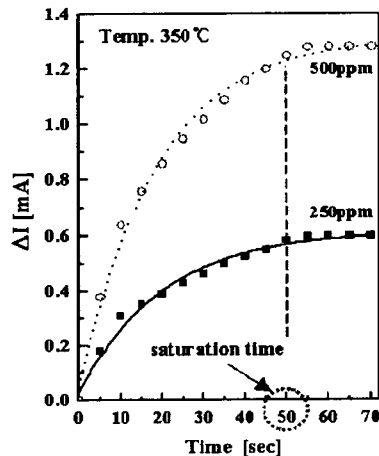


그림 6. 350°C에서 CO 가스 농도 변화에 따른 과도 상태 응답.

Fig. 6. Adsorption transient behavior of Pt-SnO₂-SiC Schottky diode upon exposure to 250, 500 ppm CO concentration in air at 350°C.

그림 5는 CO 가스 농도가 500 ppm이고, 1V의 순방향 바이어스 전압을 인가되었을 때 다양한 온도에서 ΔI를 나타내는 Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드의 과도 상태 응

답을 보여주고 있으며, 가스 농도가 많을수록 전류의 변화가 크고 반응 속도도 급속히 진행되고 있음을 보여주고 있다. 그림 6은 350°C에서 1V의 순방향 바이어스가 인가되었을 때 250 ppm, 500 ppm의 CO 가스 농도에서 ΔI 를 나타내는 과도 상태 응답을 보여주고 있다. CO 농도가 증가함에 따라서 $[\Delta(\Delta I)\Delta t]_{\text{initial}}$ 이 증가하고 ΔI 값도 커지는 것을 보여주고 있다.

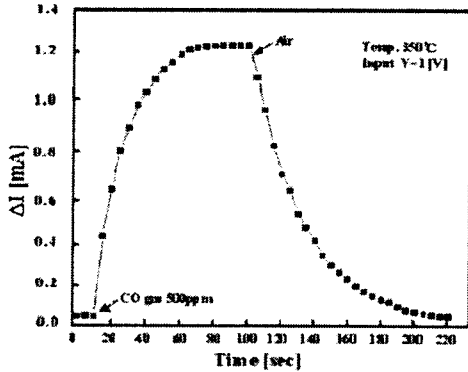


그림 7. 350°C에서 CO 가스 500 ppm에 대한 흡·탈착 반응 속도.

Fig. 7. Repeatable response and recover upon turning the CO gas on/off.

그림 7은 Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드의 CO 가스 흡착에 의한 반응 및 탈착에 의한 회복 과정을 보여주고 있다. CO 가스의 흡·탈착에 대하여 우수한 반복성을 보여주었고 수십 초 이내에 CO 가스가 탈착되었음을 알 수 있었다.

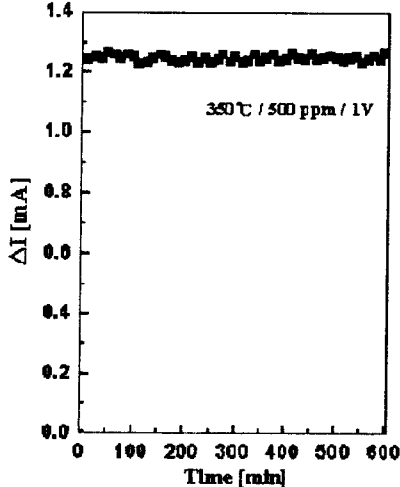


그림 8. Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드의 장기적 안정도
Fig. 8. Long-term V_{th} stability of Pt-SnO₂-SiC in CO gas environment.

그림 8은 350°C에서 1V 순방향 바이어스 500 ppm의 CO 가스 분위기에서 10시간 동안의 포화 전류값($\Delta I_{0\%}$)을 나타내고 있다. 포화 전류의 일정함은 Pt-SnO₂-SiC 가스 센서의 장기적 안정성을 확인시켜 주었다.

3. 결 론

Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하여 고온에서 센서와 CO 가스와 반응 분석하였다. 전류 전도 구조가 열 이온 방출에 의한다는 것을 확인하였다. CO 가스의 흡착에 따른 센서의 감도가 온도가 높을수록 증가

한다는 것을 확인하였으며, 센서의 초기 가스 흡착율이 농도가 증가하고 온도가 높아질수록 증가하였다. Pt-SnO₂-SiC 쇼트키 다이오드의 I-V 및 I-t 분석을 통하여 CO 가스 반응 속도론을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 한국과학재단지정 순천향대학교 차세대 BIT 무선부품연구센터(R12-2002-052-04001-0)의 지원에 의하여 연구되었음을 감사드립니다.

[참고 문헌]

- [1] I. Lundstrom, M. S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundkvist, "Hydrogen sensitive MOS field-effect transistor", Appl. Phys. Lett. 26, pp. 55-57, 1975.
- [2] 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. Vol. 141, pp. 2231-2234, 1994.
- [3] W. P. Kang and C. K. Kim, "Performance and detection mechanism of a new class of catalyst(Pd, Pt or Ag)adsorptive oxide (SnO_x or ZnO)insulator semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators B, Vol. 22, pp. 47-55, 1994.
- [4] S. M. Sze, Physics of semiconductor, 2nd ed. John Wiley, New York, 1981.
- [5] C. K. Kim, J. H. Lee, Y. H. Lee, N. I. Cho and W. P. Kang, "Hydrogen sensing characteristics of Pd-SiC Schottky diode operating at high temperature", Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No. 3, 1999.