논문 99-8-6-04

Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 수소 가스 감응 특성

金昌敎* · 李周憲* · 李英煥* · 崔碩珉* · 趙南仁**

Hydrogen Gas Sensing Characteristics of Pd-SiC Schottky Diode

Chang Kyo Kim*, Joo Hun Lee*, Young Hwan Lee*, Suk Min Choi*
and Nam Ihn Cho**

요 약

Pd-SiC 쇼트키 다이오드를 이용한 수소 가스 센서를 개발하였다. Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 수소 가스 감지 특성을 I-V 및 ΔI-t 분석을 통하여 수소 농도와 온도 함수로서 분석하였다. 또한, 수소 흡착에 의한 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 장벽 높이의 변화를 조사하였다. 수소 원자의 흡착이 다이오드의 장벽 높이의 변화와 관계되는 것을 I-V 분석을 이용하여 정상 상태에서의 가스 반응 속도론에 의하여 확인 하였다.

Abstract

A Pd-SiC Schottky diode for detection of hydrogen gas operating at high temperature was explored. Hydrogen-sensing behaviors of Pd-SiC Schottky diode were analyzed as a function of hydrogen concentration and temperature by I-V and ΔI-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 Lundstrom에 의해서 H_2 가스를 감지 할 수 있는 Pd-MOS (Pd-gate metal-oxide-semiconductor) 다이오드가 처음 보고된 이래로[1,2], 쇼트키 장벽 다이오드, MOS (metal-oxide-semiconductor) 캐패시터와 MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)를 기본 구조로 하는 가스 센서에 관한 연구가 활발하게 진행고 있고 많은 가스를 감지할 수 있음을 보여 주고 있다[1-14]. 이러한 구조를 갖는 센서의 감도나 선택도는 Pd 또는 Pt같은 촉매 금속 게이트의 종류, 촉매 금속 게이트의 미세 구조 그리고 동작 온도에 의하여 결정된다.

실리콘을 기판으로 이용한 가스 센서는 실리콘의 금지대역폭이 작기 때문에 200℃ 이하의 온도에서 안정적으로 동작한다. 그러므로 자동차 배기 가스와 같은 고온으로 배출되는 가스를 감지 하여야 할 경우나 메탄 가스와 같이 400℃이상의 고온에서 분해되는 가스를 감지하기 위해서는 실리콘을 기판으로 이용할 수 없다. 그러므로 SiC나 다이아몬드 박막 같은 넓은 금지대역폭을 갖는 반도체를 이용하여 이러한 문제를 해결할 수 있다. Lundstrom은 고온에서 탄화수소 가스의 감지를 위하여 MOSiC (metal-oxide-silicon carbide) 디바이스를 이용하였고[11,12], Kang은 다이아몬드 박막

* 순천향대학교 전기전자공학부 (School of Electrical and Electronic Eng., Soonchunhyang Univ.)
** 선문대학교 전자공학과 (Dept. of Electronic Eng., Sun Moon University)
<접수일자 : 1999년 3월 5일>

을 이용한 다이오드를 구현하여 산화 및 환원성 가스를 감지하였다[13,14].

본 논문에서는 300-500℃의 고온에서 동작하는 Pd-SiC 쇼트키 다이오드 구조를 이용한 수소 가스 센서를 제작하였고 디바이스의 Pd-SiC 계면에서 일어나는 수소 흡착속도론 (hydrogen adsorption kinetics)에 따라서 가스 흡착시 I-V (current-voltage) 특성 변화를 설명하기 위한 관계식을 구하였다. 그 관계식은 수소 분압과 온도의 함수로 I-V 특성 변화를 분석하여서 확인하였다.

2. 실 험

n형 6H-SiC 웨이퍼를 이용하여 Pd-nSiC-Ti 쇼트키 다이오드를 제작하였다. SiC 웨이퍼를 TCE (trichloroethylene) 용액, 아세톤과 메틸 알코홀에서 순차적으로 세척한 후에 탈이온수에서 rinse하였다. 옴성 접촉 (ohmic contact)을 위하여 SiC웨이퍼의 후면에 Ti막을 SiC위에 d.c. 스퍼터링법을 이용하여 증착한 후에 Ar 분위기에서 450℃에서 30분 동안 열처리하였다. 다음에 산화를 방지하기 위하여 Ti막위에 1000Å 두께의 Au을 증착하였다. 촉매 금속으로서 800Å 두께의 Pd를 SiC의 전면에 스퍼터링법을 이용하여 증착하였다. 그림 1은 디바이스 제작 과정을 보여 주고 있다.

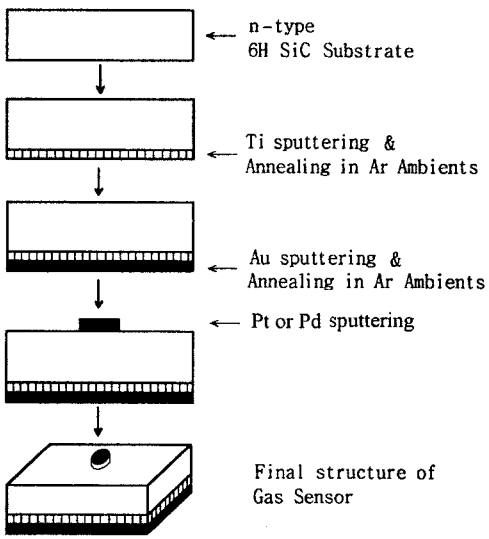

그림 1. Pt-SiC 쇼트키 다이오드 제작 공정도
Fig. 1. Flow diagram of the fabrication for Pd-SiC Schottky diode

디바이스의 가스 감도 측정 장치는 그림 2에 보여져 있다. 측정 가스는 주사기를 이용한 단속 주입법으로 H_2 가스를 주입하였으며, 가스가 test box 내부에서 균일하게 분산되도록 소형 fan을 부착하였다. 또한 히터 양단에도 d.c. 전압을 인가하여 자동온도 조절기로 센서 표면에 위치시킨 k 형 열전대와 연결하여 센서의 온도가 정확하게 조절되도록 하였다. 공기중에서 I-V 곡선을 얻은 후에 수소 가스를 주입하였다. 수소 가스의 흡착 동안에 ΔI-t 특성 곡선을 얻거나 포화후에 I-V 곡선을 얻었다.

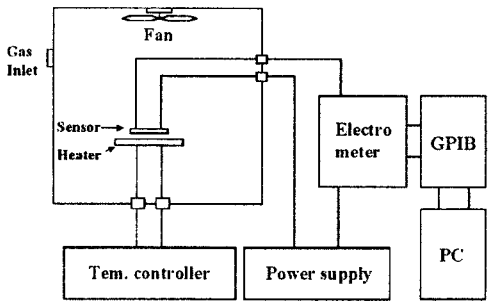

그림 2. 가스 감도 측정 장치
Fig. 2. Schematic diagram of the gas testing facility

3. 결과 및 고찰

쇼트키 다이오드의 열이온 방출 전도 메카니즘 (thermionic emission conduction mechanism)에 따라서 V>3kT일 때의 순방향 바이어스에 대한 I-V 관계식은 다음과 같다[15].

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

여기서 k는 볼쯔만 상수(Boltzmann constant), T는 절대온도, n은 이상계수(ideality factor)이며, I_o는 포화 전류이고 다음 식으로 나타낸다.

$$I_o = A A^{**} T^2 \exp(-\frac{\Phi_b}{\Phi_T}) \quad (2)$$

여기서 A^{**}는 유효 리차드슨 상수, A는 접합면적, Φ_b는 장벽 높이, 및 $\phi_T = kT/q$ 를 나타낸다. 그림 3은 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 공기 분위기와 800 ppm H_2 분위기에서의 전압 변화에 따른 ln(I) 변화 특

성을 나타내고 있으며 특성이 선형임을 보여주고 있다. 이것은 식 (1)로 부터 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 전류 전도 구조가 열이온 방출 이론에 따른다는 것을 의미한다. I_o는 그림 1에서 전압이 0V일 때 $\ln(I)$값으로부터 구할 수 있으며, 이 때 Φ_b는 식 (2)로부터 계산할 수 있다. 500℃의 공기 분위기에서 I_o와 ϕ_b는 0.007 mA와 0.5534 eV이었으며, 800 ppm H_2 분위기에서의 I_o는 0.01215 mA로 변화하였고 ϕ_b는 0.0142 eV 만큼 감소하였다. 즉, H_2가스 분위기에서 ϕ_b가 감소하고 이로 인하여 전도 전류가 증가하였다는 것을 보여주고 있다.

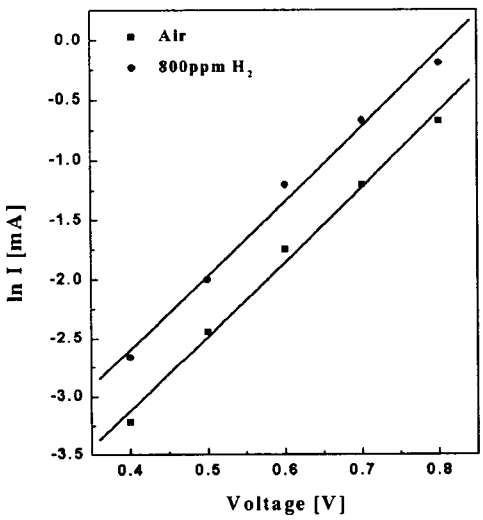

그림 3. 500℃에서 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 공기와 800ppm 수소 분위기에서의 I-V 특성

Fig. 3. I-V characteristics of Pd-SiC Schottky diode in air and 800ppm hydrogen environments at 500℃

그림 4는 3V 순방향 바이어스가 인가되었을 때 수소 농도 변화에 따른 감도(sensitivity), 즉, 다이오드 전류 변화 (ΔI)를 보여 주고 있다. 그림 4는 H_2 농도가 증가함에 따라서 ΔI가 급격하게 증가하다가 농도가 증가함에 따라서 ΔI가 포화되고 있음을 보여주고 있다. 또한 분위기 온도가 증가함에 따라서 ΔI가 증가함을 나타내고 있다. 이러한 현상은 고체 표면상에서의 반응 속도의 충돌이론에 의하여 설명되어질 수 있다. 즉, 반응 분자의 농도가 더 높아지거나 반응 온도가 높아질 수록 반응 분자는 흡착점과 더 많이 충돌한 후에 흡착되기 때문이다.

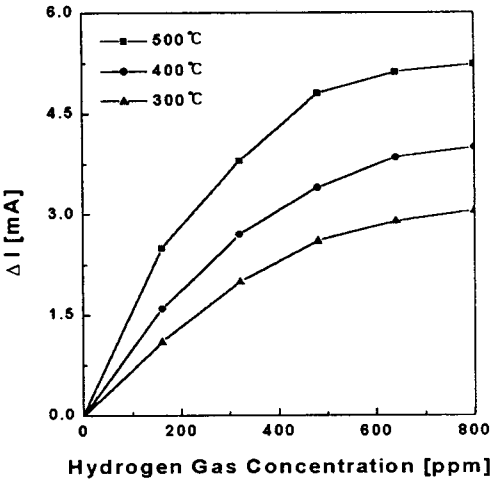

그림 4. 여러 온도에서 수소농도 변화에 따른 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 V=3V에서의 전류 변화

Fig. 4. Change in current ΔI at V=3V with hydrogen concentration for Pd-SiC Schottky diodes at various temperatures.

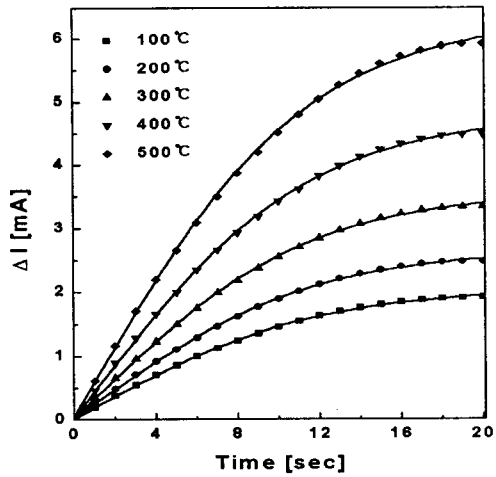

그림 5. 800 ppm 수소 가스 분위기에서 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 온도 변화에 따른 과도 상태 응답

Fig. 5. Adsorption transient behavior of Pd-SiC Schottky diode upon exposure to 800 ppm hydrogen in air at various temperatures.

그림 5는 H_2 농도가 800ppm이고, 2V의 순방향 바이

어스가 인가되었을 때 여러 온도에서 ΔI를 나타내는 과도 상태 응답을 보여준다. 온도가 증가함에 따라서 전류 변화의 초기 변화율 $[\Delta(\Delta I)\Delta t]_{initial}$도 증가하고 ΔI 값도 커지는 것을 보여주고 있으며, 또한 가스 반응 속도가 매우 빠르다는 것을 보여주고 있다.

그림 6은 500℃에서 3V의 순방향 바이어스가 인가되었을 때 여러 수소 농도에서 ΔI를 나타내는 과도 상태 응답을 보여준다. 수소 농도가 증가함에 따라서 $[\Delta(\Delta I)\Delta t]_{initial}$이 증가하고 ΔI 값도 커지는 것을 보여주고 있다.

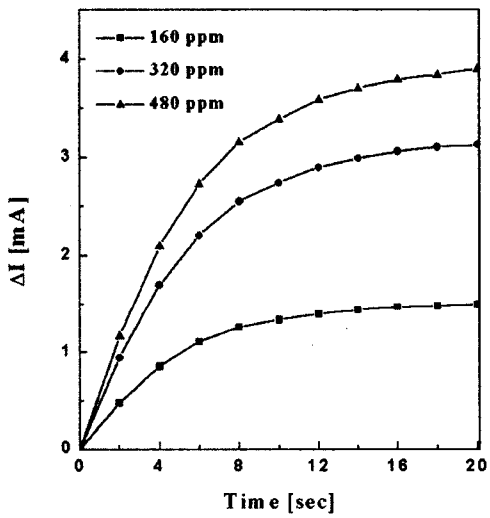

그림 6. 500℃에서 수소 농도 변화에 따른 과도 상태 응답

Fig. 6. Adsorption transient behavior of Pd-SiC Schottky diode upon exposure to various hydrogen concentration in air at 500℃.

그림 7은 공기 분위기에서 디바이스의 수소 흡착에 의한 반응 및 수소의 탈착에 의한 회복 과정 (recovery process)을 보여 주고 있다. 수소 흡착 및 탈착에 대하여 디바이스가 좋은 반복성을 보여주었고 수소를 제거하였을 때에 수십초 이내에 수소가 탈착되었음을 보여주고 있다.

Pd-SiC 쇼트키 다이오드와 수소 가스와의 반응에 의한 I-V 특성의 변화를 수소 반응 속도론에 의하여 다음과 같이 설명할 수 있다. H_2 가스가 Pd 표면 위에 수소 분자로 흡착된 후 수소 원자로 분해되어서

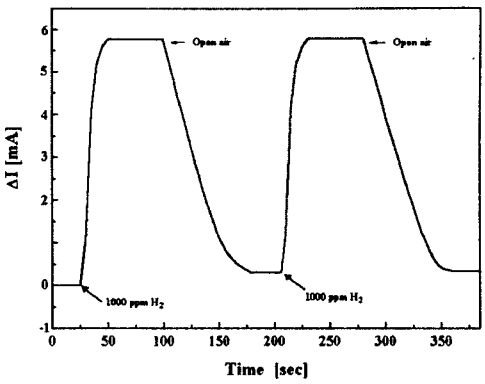

그림 7. 1000 ppm 수소 감지시 500℃에서 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 시간 변화에 따른 전류 변화의 반복성

Fig. 7. Repeatability of the change in current vs. time response of Pd-SiC Schottky diode at 500℃ for detection of 1000 ppm hydrogen.

Pd-SiC 계면으로 확산하여서 수소 원자는 쌍극자 이중층을 형성하게 된다. 정상 상태 (steady state)에서 Pd-SiC 계면에서의 수소 원자의 분율(coverage fraction) θ는 다음과 같다.

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

여기서 k_o는 속도 상수를 나타내고 P_{H_2}는 수소 가스 농도를 나타낸다. Pd-SiC 계면에서 수소 흡착에 의하여 유기된 수소 쌍극자층의 전압 변화 ΔV가 계면에서의 수소 쌍극자 분율에 비례하기 때문에 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

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

식 (3)과 식(4)를 이용하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

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

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

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

식 (6)으로부터 $1/\ln(I_{0g_{max}}/I_0)$ 대 $(1/P_{H_2})^{1/2}$의 그래프가 y축 절편이 $1/\ln(I_{0g_{max}}/I_0)$이고 기울기가 $1/(\ln I_{og\,max})$인 직선인 것을 알 수 있다. 그림 8로부터 $(1/P_{H_2})^{1/2}$대 $1/\ln(I_{0g_{max}}/I_0)$에 대한 그래프가 실제로 선형임을 보여주고 있다. 그러므로 실험 결과가 쇼트키 다이오드의 열이온 방출 전도 이론과 수소 가스의 반응 속도론에 의하여 유도된 이론을 만족한다는 것을 증명하였다.

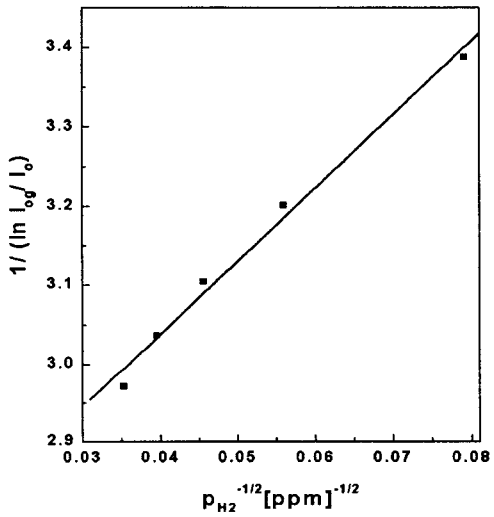

그림 8. 500℃에서 Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 수소 흡착의 정상 상태 반응 속도론 분석

Fig. 8. Steady state reaction kinetic analysis for hydrogen adsorption of Pd-SiC Schottky diode at 500℃.

4.결 론

H_2 가스 감지를 위한 Pd-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하여 고온에서 디바이스와 수소 가스와의 반응을 분석하였다. 장벽의 높이는 $\ln(I) - V$관계로부터 구하였으며, 전류 전도 구조가 열 이온 방출에 의한다는 것을 확인하였다. 수소 흡착에 따른 쇼트키 다이오드의 장벽 높이는 온도가 높아질수록 증가하였다. 이는 Pd-SiC 쇼트키 다이오드를 이용한 수소 센서의 감도가 온도가 높아질수록 증가한다는 것을 의미한다. 디바이스의 초기 수소 흡착율이 수소 농도가 증가하고 온도가 높아질수록 증가하였다. Pd-SiC 쇼트키 다이오드의 I-V 및 I-t 분석을 통하여 수소 반응 속도론을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 1997년 한국과학재단의 핵심전문연구과제 (과제번호 : 971-0911-067-2)의 연구비 지원에 의하여 연구되었음을 감사드립니다.

참고문헌

[1] I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundkvist, "Hydrogen sensitive MOS field effect transistor", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, pp. 55-57, 1975.

[2] I. Lundstrom, S. Shivaraman and C. Svensson, "A hydrogen sensitive Pd-gate MOS transistor", *J. Appl. Phys.* vol. 46, pp. 3876-3881, 1975.

[3] T. Poteat and B. Lalevic, "Transition metal gate MOS gaseous detectors, *IEEE Electron Devices*, vol. ED-29, pp. 123-129, 1982.

[4] A. D'Amico, G. Fortunato, G. Petrocco and C. Caluzza, "Transport properties of a Pd/insulator/a-Si:H Schottky diode for hydrogen detection", *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 349-356, 1983.

[5] S. Choi, K. Takahashi and T. Matuso, "No blister formation Pd/Pt double metal gate MISFET hydrogen sensors", *IEEE Electron Device Lett.*, vol. EDL-5, pp. 14-15, 1984.

[6] A. Arbab, A. Spetz and I. Lundstrom, "Gas sensors for high temperarure operation based on metal-oxide-silicon carbide (MOSiC) devices, *Sensors and Actuators B*, vol. 15-16, pp. 19-23, 1993.

[7] I. Lundstrom, "Approaches and mechanisms to solid state based sensing", *Sensors and Actuators B*, vol. 35-36, pp. 11-19, 1996.

[8] W. P. Kang and C. K. Kim, "Performance analysis of a new metal-insulator-semi conductor capacitor incorporated with Pt-SnO_x

catalytic layers for the detection of O_2 and CO gases", *J. Appl. Phys.* vol. 75, pp. 4237-4242, 1994.

[9] W. P. Kang and C. K. Kim, "Performance and detection mechanism of a new class of catalyst (Pd, Pt, or Ag)-adsortive oxide (SnO_x or ZnO)-insulator-semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 22, pp. 47-55, 1994.

[10] Chang Kyo Kim, Weng Poo Kang, Young Ho Kim and Nam Ihn Cho, "Electric field-induced adsorption/desorption of oxygen on a Pd-SnO_x-Si_3N_4-SiO_2-Si-Al capacitor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. L255-L257, 1998.

[11] I. Lundstrom, M. S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundkvist, Hydrogen sensitive MOS field-effect transistor, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, pp. 55-57, 1975.

[12] A. Arbab, A. Spetz and I. Lundstrom, Gas sensors for high temperature based on metal-oxide-silicon carbide (MOSiC) devices, *Sensors and Actuators B*, vol. 15-16, pp. 19-23, 1993.

[13] 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.

[14] Y. Gubuz, W. P. Kang, J. L. Davidson, and D. V. Kerns, "A novel oxygen gas sensor utilizing thin film diamond diode with catalyzed metal-oxide electrode", *Sensors and Actuators B*, vol. 35-36, pp. 303-307, 1996.

[15] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor, 2nd ed.* John Wiley, New York, 1981.

著 者 紹 介

김 창 교(金 昌 敎)

1958년 10월 17일생. 1981년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업(공학사), 1983년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업(공학석사), 1992년 8월 Vanderbilt University 졸업(Ph.D.), 현재 순천향대학교 정보기술공학부 부교수. 주관심분야 : 가스센서, 압력센서, FED, 전력반도체

이 주 헌(李 周 憲)

1970년 7월 13일생. 1997년 2월 순천향대학교 전기공학과 졸업(공학사), 1999년 2월 순천향대학교 전기공학과 졸업(공학석사), 현재 삼성종합기술원 근무. 주관심분야 : 가스센서, 압력센서, MEMS

이 영 환(李 英 煥)

1973년 3월 3일생. 1998년 2월 순천향대학교 전기공학과 졸업(공학사), 현재 순천향대학교 전기전자공학과 석사과정. 주관심분야 : 가스센서, 압력센서, MEMS

최 석 민(崔 碩 珉)

1973년 8월 30일생. 1999년 2월 순천향대학교 전기공학과 졸업(공학사), 현재 순천향대학교 전기전자공학과 석사과정. 주관심분야 : 가스센서, FED, 전력반도체

조 남 인(趙 南 仁)

1950년 7월 14일생. 1974년 2월 서강대학교 전자공학과 졸업(공학사), 1984년 5월 University of Texas at Austin(공학석사), 1888년 5월 University of Texas at Austin 졸업(Ph.D.), 현재 선문대학교 전자공학과 교수.