

## Pd-black 촉매금속 이용한 고성능 MISFET 형 수소센서

강기호 · 조용수 · 한상도\* · 최시영†

### MISFET type H<sub>2</sub> sensor using Pd-black catalytic metal gate for high performance

Ki-Ho Kang, Yong-Soo Cho, Sang-Do Han\*, and Sie-Young Choi†

#### Abstract

We have fabricated the Pd-black/NiCr gate MISFET-type H<sub>2</sub> sensor to detect the hydrogen in atmosphere. A differential pair-type structure was used to minimize the intrinsic voltage drift of the MISFET. The Pd-black film was deposited in the argon environment by thermal evaporation. In order to eliminate the blister formation in the surface of the hydrogen sensing gate metal, Pd-black/NiCr double metal layer was deposited on the gate insulator. The scanning electron microscopy and the auger electron spectroscopy was used to analyze their surface morphology and basic structure. The Pd-black/NiCr gate MISFET has been shown high sensitivity and stability more than Pd-planar/NiCr gate MISFET.

**Key Words** : Hydrogen sensor, Pd-black/NiCr gate MISFET, differential pair-type

## 1. 서 론

Pd 촉매 금속 gate MISFET형 가스센서는 1975년 Lundström 등<sup>[1-3]</sup>에 의해 제작된 후 많은 게이트 물질을 바꾸거나 게이트 표면형상을 바꾸는 등 많은 연구가 이루어져 왔으며, 이러한 촉매 금속을 MISFET의 게이트 금속으로 이용하여 많은 종류의 수소 감지 소자가 개발 되었다. 소자의 원리는 수소가스 분자가 Pd 촉매 금속 표면에서 흡착되어 해리되고 수소원자들 일부가 금속막내부로 확산하여 촉매금속-절연체 계면에 도달하게 된다. 계면에 도달한 수소원자는 분극화되고 쌍극자층을 형성한다. 계면에서의 쌍극자층 형성은 외부 인가 gate 전압에 대해 더해지는 전압  $\Delta V$ 를 발생시켜 MISFET의 문턱전압을 변화시킨다. 이 문턱전압의 변화량은 쌍극자층의 수소원자 농도에 비례하므로 외부 수소가스의 농도에 비례한다<sup>[2-7]</sup>.

Pd gate MISFET 소자의 응용들 중에서 유중 및 수중 용존 수소 감지를 위한 Pd/NiCr gate MISFET센서

가 연구된 바 있다<sup>[8-10]</sup>. 하지만 공기중의 수소가스 검출은 수소이외의 가스, 수증기, 온도에 의한 드리프트의 영향을 받기 때문에 순수한 수소에 대한 감도가 낮아진다. 그리고 촉매 금속 계면에서의 블리스터 형성, 장시간 사용시 감도 저하등의 문제가 있다.

본 연구에서는 위와 같은 문제점을 해결하기 위해 Pd-black 촉매 금속을 사용하여 감도를 높였다. 그리고 MISFET 고유의 드리프트를 줄이기 위해 Pd-black/NiCr gate MISFET과 기준용 Au/NiCr gate MISFET의 차동형 센서를 제작하여<sup>[3-5]</sup> 초기 드리프트 및 온도 드리프트를 줄였다.

## 2. 실 험

Pd gate MISFET는 수소에 대해 높은 감도와 선택성을 가진다. 하지만 안정성이 낮은 단점이 있다. 주로 MISFET의 드리프트, Pd gate 금속의 blister 형성에 의한 감도저하 문제이다. 센서의 MISFET 고유의 드리프트는 SiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>-Si 계면에서의 이동성 이온전하의 변화, 산화트랩 및 산화막내의 고정전하 등에 의해서 발생한다<sup>[9]</sup>. 이 드리프트들을 최소화하기 위해 Pd-black/NiCr gate 수소 감지 FET와 Au/NiCr gate 기준 FET의 차동형 구조로 설계하였다. 같은 내인성 드리프트를 가

경북대학교 전자공학과(Department of Electronics, Kyungpook National University)

\*한국에너지기술연구원(Korea Institute of Energy Research)

†Corresponding author: sychoi@ee.knu.ac.kr

(Received : January 2, 2006, Accepted : January 11, 2006)

지도록 감지 FET와 기준 FET 모두 채널길이 50  $\mu\text{m}$  및 폭 2500  $\mu\text{m}$ 로 동일하게 하였으며, 전체 소자 크기는  $2.3 \times 2.6 \text{ mm}^2$ 이다.

Pd gate에서의 blister 형성은 흡착된 수소로 인한 Pd 막 gate의 격자팽창 때문에 발생된다. 이러한 blister 형성을 없애기 위해서 Pd-black의 하부금속으로 NiCr층을 삽입하여 이중 금속 게이트구조로 설계하였다. 저농도에서의 수소가스 검출감도를 증가시키기 위해 MISFET 게이트 촉매 금속으로 Pd-black을 제안하였다<sup>[11,12]</sup>. Pd-black은 막의 표면이 평평한 것이 아니라 울퉁불퉁한 표면 때문에 빛이 난반사를 일으켜 검게 보이게 된다. Pd-black 박막은 열 증착 장치의 챔버내의 진공도를  $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 에서 제작 했을 때 가장 안정한 막을 얻을 수 있었다. 진공도를 조절하기 위한 기체는 불활성 기체인 아르곤 가스를 사용하였다.

그림 1은 Pd-black/NiCr gate 수소감지 FET와 Au/NiCr gate 기준 FET의 차동형 구조로 설계한 센서의 단면도 및 평면도이다. 수소센서 제작에 사용된 기판은

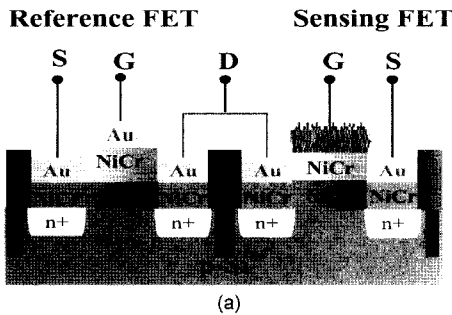


그림 1. 차동형 MISFET type 수소센서의 (a) 단면도 및 (b) 평면도

Fig. 1. (a) Cross sectional view and (b) schematic layout of differential MISFET hydrogen sensor.

저항률이  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 p형 (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. Drain(D) 및 Source( $S_1$  &  $S_2$ ) 영역 형성을 위하여 액체 확산원( $\text{P}_2\text{O}_5$ )을 도포한 후,  $950^\circ\text{C}$ 의  $\text{O}_2$  분위기에서 선확산(predeposition),  $1100^\circ\text{C}$ 의  $\text{H}_2\text{O}$  steam 분위기에서 후확산(drive-in) 공정을 행하였다.

수소감지 및 기준 FET의 gate 전극( $G_1$  &  $G_2$ )으로 사용된 Pd-black, Au, NiCr은 저항 열증착기를 이용하였으며, 두께는 각각 1000, 1000, 300  $\text{\AA}$ 으로 증착하였다. Pd-black 박막의 패턴 형성은 포토공정을 거치지 않고 새도우(shadow) 마스크를 사용하였다.

그림 2에 수소가스에 대한 반응 측정 장치의 개략도를 나타내었다. 일정한 수소량을 유지하기 위해 1 L 크기의 챔버를 제작하여 수소가스를 주입하고 가스가 챔버내에서 일정한 농도를 가지도록 팬으로 순환시켜 확산 시킨다.

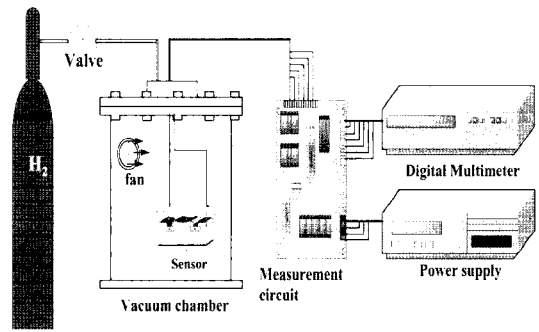


그림 2. 측정 장치의 개략도

Fig. 2. The schematic diagram of measuring system.

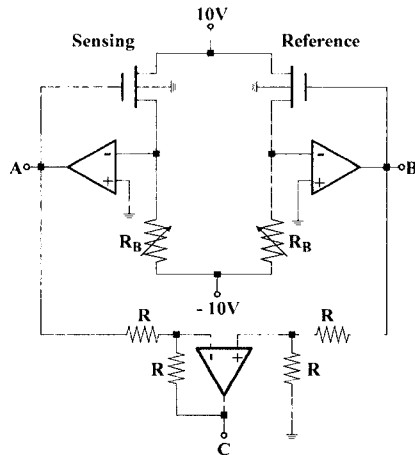


그림 3. 게이트 전압 및 수소응답 측정회로

Fig. 3. The measurement circuit of the gate voltages and hydrogen response.

그림 3은 입력 드리프트 및 수소응답을 측정하기 위한 회로도이다. 가변저항  $R_B$ 를 조정하여 감지 FET와 기준 FET의 gate 전압을 일정하게 유지하고, 수소가스를 주입하면 감지 FET의 게이트전압이 금속-절연막 계면에 생긴 쌍극자 수에 비례하여 감소하고 반면에 수소와 반응하지 않는 기준 FET의 gate 전압은 변하지 않는다. 그림 3과 같이 차동형 회로로 출력을 구하면 수소의 반응을 제거하고 순수한 수소 반응에 의한 출력을 구할 수 있다. 감지 FET와 기준 FET의 등가 입력 드리프트는 단자 A 및 B에서 각각 직접 측정할 수 있고 수소응답은 단자 C에서 측정된다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 4는 제작된 Pd-black/NiCr MISFET의 드레인 전류-전압 곡선과 드레인 전류-전압곡선으로써, 이상적인 FET특성을 나타냄을 알 수 있다.

NiCr은 접착성이 우수하기 때문에 별도의 열처리 공

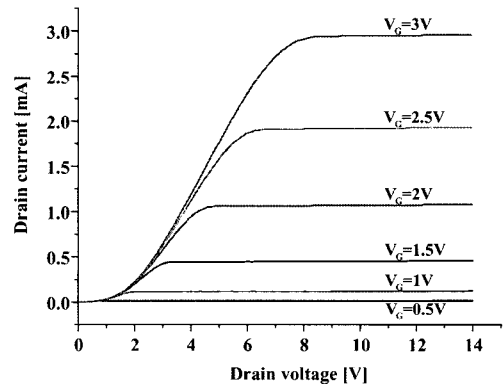


그림 4. MISFET형 수소센서의 드레인 전류-전압 특성  
Fig. 4. ID-VDS characteristic of the MISFET hydrogen sensor.

정을 필요로 하지 않고, 감지 FET와 기준 FET의 게이트 삽입금속이 같으므로 거의 비슷한 전기적 성질을 가지는 센서를 만들 수 있었다.

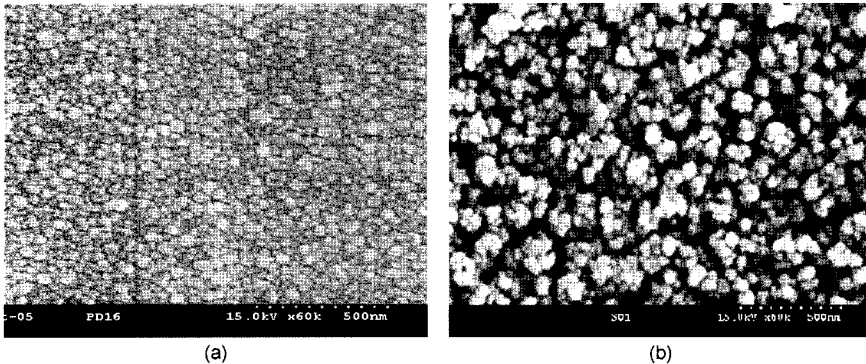


그림 5. 제조된 Pd 박막의 SEM 표면 사진 : (a) Pd-planar, (b) Pd-black  
Fig. 5. The fronts view SEM photograph of fabricated Pd films : (a) The Pd-planar and (b) The Pd-black.

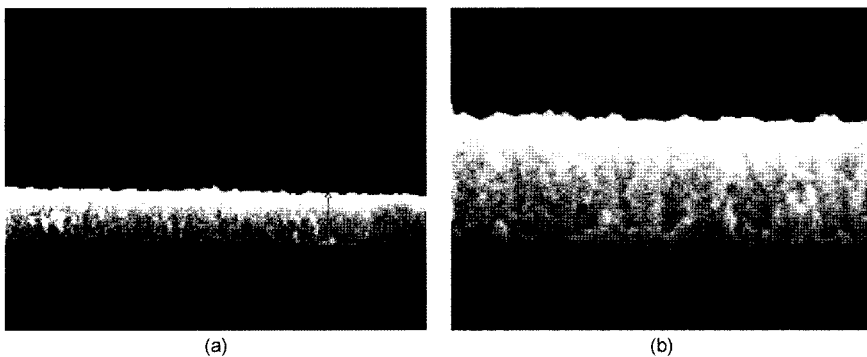


그림 6. 제조된 Pd 박막의 SEM 단면 사진 : (a) Pd-planar, (b) Pd-black  
Fig. 6. Cross sectional view SEM photograph of fabricated Pd films : (a) The Pd-planar and (b) The Pd-black.

그림 5와 그림 6은 열증착 장비의 진공도를 조절하여 고진공에서 증착한 Pd 박막과  $5 \times 10^{-2}$  Torr의 진공에서 증착한 Pd-black의 SEM 표면과 단면 사진을 나타내었다. 그림 5에서 Pd-black이 Pd-planar보다 표면이 훨씬 울퉁불퉁하고 표면적이 증가된 것을 확인할 수 있다. 그리고 위에 같은 양의 소스를 사용하여 증착했을 때 Pd-planar는 약 1000 Å, Pd-black는 약 2000 Å의 두께로 증착되었다. 이것은 같은 양의 Palladium 소스를 사용하였을 때 막의 내부에 미세 공간들이 형성되어 전체적인 박막의 두께가 더 증가되었음을 알 수 있다.

그림 7과 8은 열 증착 공정을 통하여 Pd 박막의 성분변화를 알아보기 위해 실리콘 웨이퍼 위에 Pd-black 박막을 증착하고 AES를 이용하여 분석하였다.

그림 7에서 Pd-planar와 Pd-black의 박막표면을 분석한 결과 Pd-black에서 약간의 산소가 포함되었음을 알

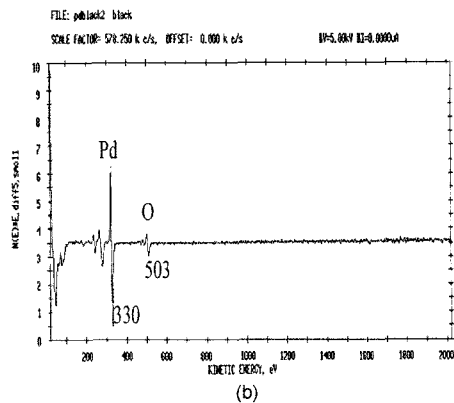
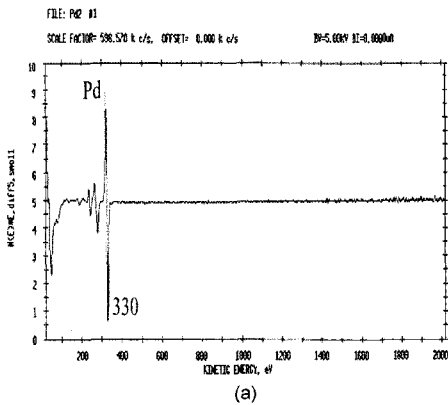


그림 7. Pd 박막 표면의 AES 분석 : (a) The Pd-planar film and (b) The Pd-black film  
Fig. 7. AES spectra of Pd film : (a) The Pd-planar film and (b) The Pd-black film.

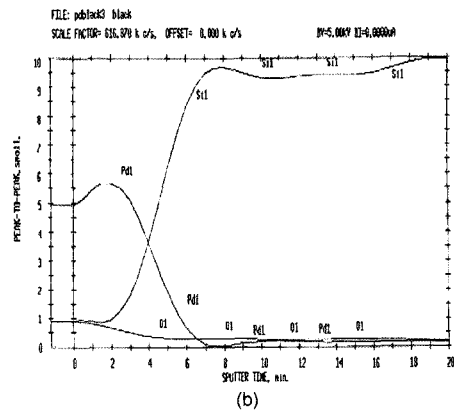
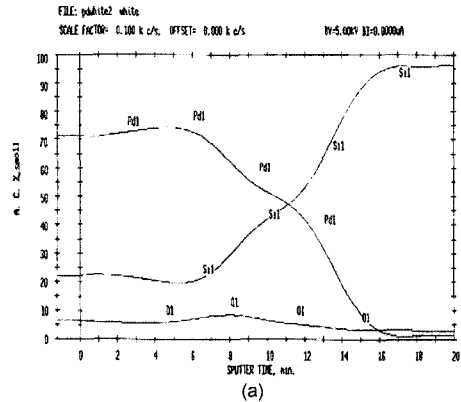


그림 8. Pd 박막의 AES 깊이 방향 분석 : (a) The Pd-planar film and (b) The Pd-black film  
Fig. 8. AES depth profile of Pd film : (a) The Pd-planar film and (b) The Pd-black film.

수 있다. Pd은 공기중에서 산소와 반응하여 PdO를 형성하는데 Pd-black이 면적이 넓어 Pd-planar에 비해 산소 함유량이 더 많은 것으로 생각된다. 그림 8은 각 박막의 깊이에 따른 성질을 분석하여 나타내었다. Pd-planar의 경우 산소가 표면에서 검출되고 내부로 들어갈수록 감소됨을 알 수 있다. 하지만 Pd-black은 표면에서 실리콘 계면에 까지 지속적으로 존재하여 내부에 미세공동이 존재하는 것을 알 수 있다.

그림 9에는 공기중에서 Pd-black/NiCr gate MISFET의 수소분압에 따른 응답을 나타내었다. 수소가스는 처음 주입한 수소가스에 대한 응답을 측정한 후 완전히 제거하고 정상상태로 돌아온 후 다시 주입하여 측정하여 잔존하는 수소가스의 영향을 최대한 줄였다. 그리고 수소응답은 농도에 따른 감지 FET와 기준 FET의 문턱전압의 차를 낮은 드리프트와 노이즈 특성을 가지는 계측 증폭회로로 검출하였다. Pd/NiCr gate

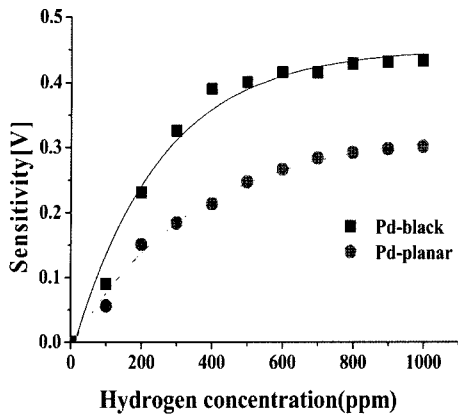


그림 9. Pd-black/NiCr gate MISFET과 Pd/NiCr gate MISFET 센서의 수소응답  
 Fig. 9. Hydrogen response of the Pd-black /NiCr and Pd/NiCr gate MISFET.

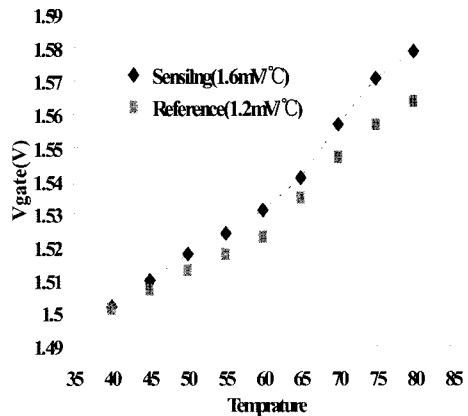


그림 11. 온도에 따른 Pd-black/NiCr gate MISFET의 게이트 전압변화  
 Fig. 11. Change of Pd-black/NiCr gate voltage according to temperature.

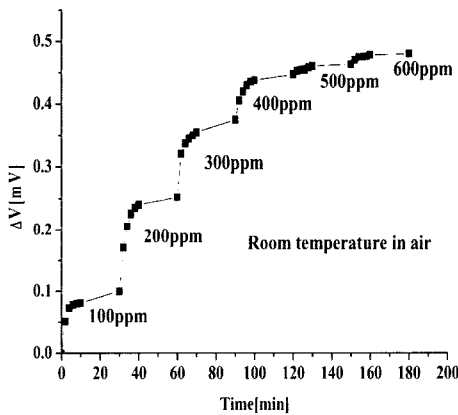


그림 10. 연속적인 수소농도 변화에 대한 응답특성  
 Fig. 10. Response characteristics for continuous variation of hydrogen.

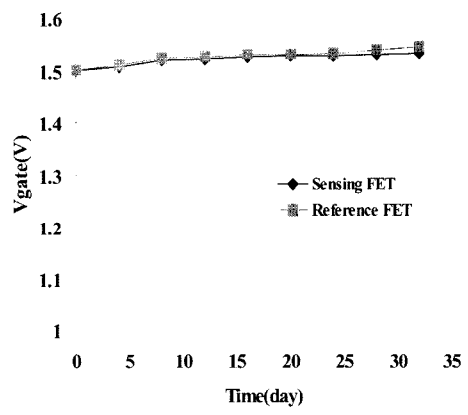


그림 12. Pd-black/NiCr gate 센서의 장기안정도  
 Fig. 12. Long-term stability of Pd-black/NiCr gate MISFET.

MISFET에 비해 Pd-black gate MISFET는 약 600 ppm 이상이 되면 포화되어 정상적인 동작이 어려운 것으로 나타났다. 하지만 수소가스 분압에 따른 게이트 전압은 Pd-black/NiCr gate MISFET가 약 45% 이상 증가된 것을 볼 수 있다. 그림 10에서는 연속적으로 수소농도를 변화시켜 그에 따른 응답 특성을 나타내었다. 촉매 금속이 수소가스와 반응하여 게이트 전압이 변하고 포화상태가 되었을 때 추가로 주입하면서 측정 한 결과 시간이 지남에 따라 센서의 출력전압이 커지는 것을 알 수 있다.

그림 11은 센서의 온도에 따른 전압변화를 나타내었다. 각 FET의 삽입금속이 같기 때문에 기준게이트의

변화가 1.2 mV/°C일 때 감지 게이트의 변화는 1.6 mV/°C로 차동형으로 만들었을 때 온도에 따른 드리프트가 거의 없다.

그림 12는 센서의 장기 안정도를 나타낸 것이다. 측정은 상온의 공기중에서 32일간 측정하였으며 전체적으로 감지 FET는 32 mV, 기준 FET는 45 mV 상승하여 비교적 안정한 특성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

Pd-black/NiCr gate MISFET형 수소센서는 공기중의 저농도 수소가스를 장시간 연속적으로 감지하기 위해 설계 및 제조 되었다. 기존의 유중 및 수중의 수소를

검출하기 위한 Pd 게이트 MISFET타입의 센서들은 개발 되었지만 공기중에서 사용시 감도가 낮고 장시간 동작이 어려운 단점이 있었다. 따라서 센서의 공기중 감도와 안정성을 증가시키기 위해 감지 금속으로 Pd-black/NiCr을 사용하였다.

Pd-black 박막은 열 증착 장치를 이용하여 챔버내의 진공도를  $5 \times 10^{-2}$  Torr로 유지하면서 증착하였다. 진공도 조절은 불활성 기체인 아르곤 가스를 이용하였다. Pd-black은 Pd-planar에 비해 표면이 울퉁불퉁하고 박막내부에 미세공동을 가지고 있어 표면적이 증가하여 낮은 농도의 수소가스도 검출이 가능하다.

감지 FET와 기준 FET의 gate 금속에 공통으로 NiCr을 사용하고 차동쌍으로 구성하여 온도변화에 대한 드리프트와 FET 고유의 드리프트를 거의 제거할 수 있었다. Pd과 절연층의 blister 방지와 고농도에서의 감도 향상을 위해 Pd-black과 절연막 사이의 삽입 금속층으로 NiCr을 사용하였다.

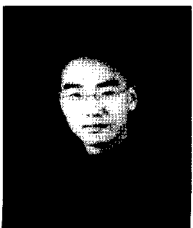
수소가스 감도는 100 ppm에서 91 mV, 200 ppm에서 231 mV, 400 ppm에서 390 mV, 600 ppm에서 416 mV를 각각 나타내었다. 이는 Pd/NiCr gate MISFET 센서의 감도 보다 약 183% 증가하였고 온도 드리프트와 MISFET 고유의 드리프트의 영향이 적고 장시간 동작시 안정성이 우수하였다.

## 감사의 글

이 연구는 2005년도 한국에너지연구원 수소 포론티어 사업단 지원 사업으로 연구 되었습니다.

## 참고 문헌

- [1] I. Lundström, S. Shivaraman, and C. Svensson, "A hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor", *J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 3876-3881, 1975.
- [2] I. Lundström, S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundqvist, "A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, pp. 55-56, 1975.
- [3] I. Lundström, A. Spetz, F. Winquist, U. Ackelid, and H. Sundgren, "Catalytic metals and field-effect devices-a useful combination", *Sensors and Actuators*, vol. B1, pp. 15-20, 1990.
- [4] S.-Y. Choi, K. Takahashi, M. Esashi, and T. Matsuo, "Low drift Pd/Pt gate MISFET hydrogen sensor", in *Dig. Annul. Conf. IECE*, Japan, no. 313, 1985.
- [5] K. Dobos, M. Armgarth, G. Zimmer, and I. Lundstrom, "The influence of different insulators on palladium gate metal insulator semiconductor hydrogen sensors", *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. ED-31, pp. 508-510, 1984.
- [6] S.-Y. Choi, K. Takahashi, M. Esashi, and T. Matsuo, "Stabilization of MISFET hydrogen sensors", *Sensors and Actuators*, vol. 9, pp. 353-361, 1986.
- [7] F. Winquist and I. Lundstrom, "Thin metal film-oxide-semiconductor structures with temperature-dependent sensitivity for unsaturated hydrocarbons", *Sensors and Actuators*, vol. 12, pp. 255-261, 1987.
- [8] 백태성, 이재곤, 최시영, "유중 용존 수소감지를 위한 Pd/Pt gate MISFET 센서의 제조와 그 특성", *센서학회지*, 제5권, 제4호, pp. 41-46, 1996.
- [9] 김갑식, 이재곤, 함성호, 최시영, "유중 수소감지를 위한 Pd/NiCr 게이트 MISFET 센서의 제작", *센서학회지*, 제6권, 제3호, pp. 50-56, 1997.
- [10] T. S. Beak, J. G. Lee, and S. Y. Choi, "Detection of hydrogen from gases dissolved in transformer oil by Pd/Pt MISFET", *Transducer* 95, pp. 749-751, 1995.
- [11] T. John and H. Harry, "Low angle X-ray diffraction of colloidal gold and carbon black", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, pp. 1-7, 1951.
- [12] W. Lang, Kuhl, and E. Obermeier, "A thin-film bolometer for radiation thermometry at ambient temperature", *Sensors and Actuators*, A21-A23, pp. 473-477, 1990.



강 기 호 (Ki-Ho Kang)

- 2004년 동서대학교 전자공학과(공학사)
- 현 경북대학교 대학원 반도체 및 디스플레이공학과 석사과정



조 용 수 (Yong-Soo Cho)

- 1998년 인제대학교 전자공학과(공학사)
- 2000년 경북대학교 대학원 전자공학과(공학석사)
- 2000년~현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정

**한 상 도 (Sang-Do Hang)**

- 1975년 경북대학교 물리학과(공학사)
- 1984년 충남대학교 대학원 물리학과(공학석사)
- 1995년 프랑스 Univ. de Bordeaux I(공학박사)
- 현 한국에너지기술연구소 에너지신소재연구부 센서소재 연구센터장

**최 시 영 (Sie-Young Choi)**

- 1972년 경북대학교 전자공학과(공학사)
- 1974년 경북대학교 전자공학과(공학석사)
- 1986년 日本 東北大學(공학박사)
- 현 경북대학교 전자전기공학부 교수