

Pd/다결정 3C-SiC 쇼트키 다이오드형 수소센서의 제작과 그 특성

정귀상* · 안정학

Fabrication of a Pd/poly 3C-SiC Schottky diode hydrogen sensor and its characteristics

Gwiy-Sang Chung[†] and Jeong-Hak Ahn

Abstract

This paper describes the fabrication and characteristics of Schottky micro hydrogen sensors for high temperatures by using polycrystalline(poly) 3C-SiC thin films grown on Si substrates with thermal oxide layer using APCVD. Pd/poly 3C-SiC Schottky diodes were made and evaluated by I-V and C-V measurements. Electric current density and barrier height voltage were 2×10^{-3} A/cm² and 0.58 eV, respectively. These devices could operate stably at about 400 °C. The characteristics of implemented sensors have been investigated in terms of sensitivity, linearity of response, response rate, and response time. Therefore, from these results, Pd/poly 3C-SiC Schottky devices have very high potential for high temperature H₂ sensor applications.

Key Words : polycrystalline 3C-SiC, schottky diode, high temperature, H₂ sensor

1. 서 론

오늘날 수소 연료 자동차의 상용화가 진행되면서 언젠 같은 고온, 고압에서 사용 가능한 수소센서의 중요성이 커지고 있다. 따라서, 고온, 고압, 고전력에서도 견디며 높은 열전도성 및 내화학성까지 가진 SiC 반도체가 큰 주목을 받고 있다. 현재, 육각형 구조를 가진 SiC(4H-, 6H-) 벌크기판은 고전력, 초고주파수용 전자 부품 제작에 사용하고 있지만, 대면적화와 M/NEMS에 적용이 불가능하며 고가이다. 그러나, 입방구조의 3C-SiC 박막은 CVD로 Si 기판위에 대면화가 가능하며 Si 마이크로머시닝기술 적용에도 용이하다. 특히, 다결정 3C-SiC의 경우에는 산화막, 질화막, AlN 등의 박막위에도 저온 성장이 가능하고 표면 마이크로머시닝기술 적용이 용이해 각종 M/ NEMS용 차세대 반도체로써 주목을 받고 있다. 또한, 단결정 3C-SiC의 경우, Si과 SiC 두 물질 간의 큰 열팽창 계수의 차이와 격자 부정

합으로 인한 크랙, 뒤틀림 등의 스트레스가 크게 발생하지만, 다결정 3C-SiC를 사용할 경우는 이런 문제를 해결하여 누설 전류를 감소시키므로 고온에서의 소자 특성을 크게 개선시킬 수 있다^[1].

일반적으로 Pd는 백금족의 촉매금속으로 용해된 수소 농도로 금속의 전기저항을 변화시켜 수소, 황화수소, 메탄, 알코올 등의 가스 누출을 감지하는데 매우 뛰어난 특성을 지니고 있다^[2]. 이를 이용하여 쇼트키 다이오드형 가스 센서를 제작할 경우, 수소가스에 대한 빠른 응답 속도와 좋은 감도를 기대할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 Pd/다결정 3C-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하고 수소농도와 온도변화에 따른 특성을 분석 및 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서는 산화막이 증착된 Si 기판위에 HMDS 가스를 이용하여 APCVD 방법으로 3000 Å의 두께를 갖는 다결정 3C-SiC 박막을 사용하였다^[3]. RF 스퍼터링을 이용하여 Ni 박막을 3000 Å 증착한 후, 900 °C에서 30분 동안 열처리를 하였다. 동일한 방법으로 기판

울산대학교 전기전자정보시스템공학부(School of Electrical Eng., Univ. of Ulsan)

[†]Corresponding author: gschung@ulsan.ac.kr
(Received : March 23, 2009, Accepted : April 28, 2009)

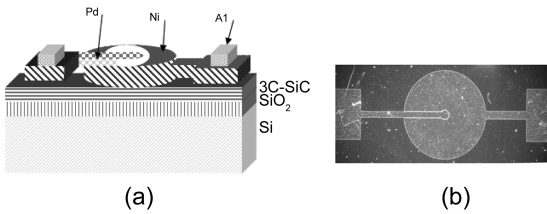


Fig. 1. (a) cross-sectional view and (b) surface photography of fabricated devices.

온도를 150 °C로 유지하면서 Pd 박막을 3000 Å 증착하였다. Fig. 1 (a)와 (b)는 본 연구에서 제작한 Pd/다결정 3C-SiC 쇼트키 다이오드의 도식적 단면도와 제작한 소자의 표면 광학사진이다.

Keithley4200을 이용하여 I-V와 C-V 특성을 측정했으며 제작된 수소센서를 질소분위기에 유지시킨후 100 ppm 씩 농도를 증가하여 5분동안 스테어링시켜 가스 분위기가 균질하게 된 후 농도에 따른 I-V 특성을 측정하여 장벽높이, 문턱전압, 공핍층 두께, 전류밀도, 도핑농도 등을 계산하였다^[4,5]. 또한, 실온에서 400 °C까지 온도를 변화시켜 다이오드의 전기적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 질소분위기에 H₂ 가스량에 따른 제작한 수소센서의 I-V 특성을 나타낸 것이다. 상온에서 농도에 따른 I₀는 질소분위기에서는 5.5 mA이며 H₂ 농도가 600 ppm일때는 5.9 mA이고, 800 ppm일때는 6.5 mA이며 1000 ppm일때는 8.0 mA으로 변화했으며 H₂ 가스 분위기에서 Φ_{bn} (문턱전압)이 0.587 e, 0.579, 0.572, 0.569 eV으로 감소하고 이로 인하여 전도전류가 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 3은 실온에서 3 V 순방향 바이어스가 인가되었을 때 수소 농도 변화에 따른 Pd/다결정 3C-SiC 박막형 쇼트키 다이오드의 가스 감도를 나타낸 것이다. 여기서, I는 가스 감도를 나타내며 수소농도가 낮을 때 ΔI (전류의 변화량: 감도)가 급격하게 증가하다가 수소 농도가 점점 증가함에 따라서 ΔI 가 포화되어감을 보여준다.

Fig. 4는 다이오드에 3 V의 순방향 바이어스를 인가한 후에 1000 ppm의 수소농도를 유지한 상태에서 온도에 따른 전류 변화의 과도상태 응답을 나타낸 것이다. 주변온도가 증가함에 따라 소자의 ΔI 가 증가하는 것이 완만함을 알 수 있다.

Fig. 5는 제작한 수소센서의 응답속도를 나타낸 것으로 20초 이내에 정상상태에 도달함을 알 수 있으며 이러한 반응 속도는 세라믹형 가스센서에 비하여 매우

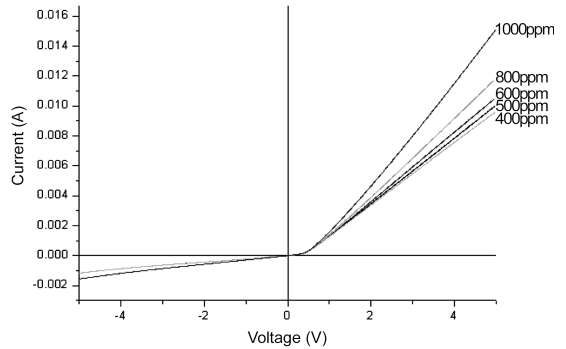


Fig. 2. I-V curve of Pd/poly 3C-SiC Schottky diodes in H₂ concentration at room temperature.

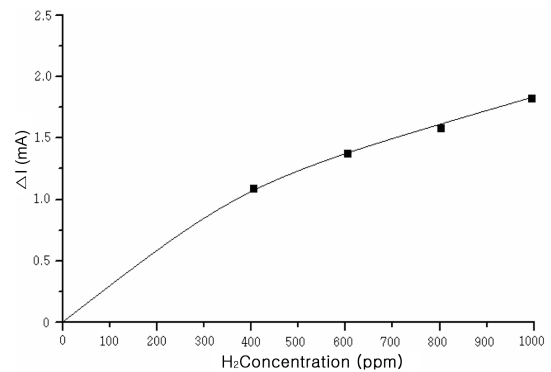


Fig. 3. Sensitivity variations of Pd/poly 3C-SiC Schottky diodes with hydrogen concentrations.

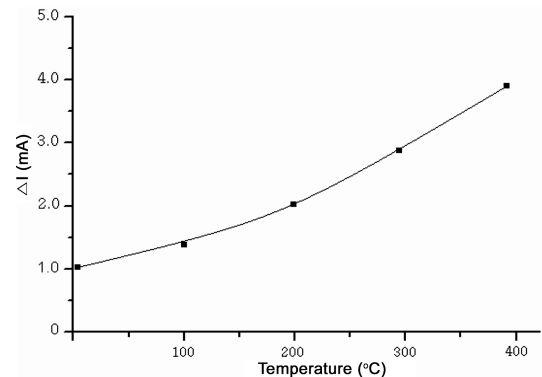


Fig. 4. Adsorption transient behavior of Pd/poly 3C-SiC Schottky diode at various temperatures in H₂ 1000 ppm.

빨르다. 이러한 현상은 반응 분자의 농도가 더 높아지거나 반응 온도가 높아질수록 반응 분자는 흡착점과 더 많이 충돌하게 되고 결과적으로 더 많이 흡착된다는 고체 표면상에서의 반응 속도의 충돌이론에 의해서 수소의 농도나, 온도가 증가할수록 전류의 변화량은 커

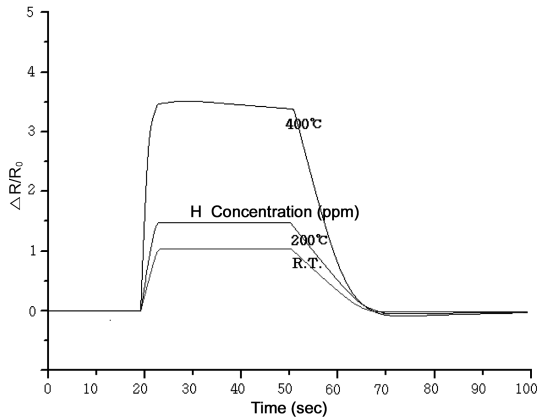


Fig. 5. Response times of Pd/poly 3C-SiC Schottky diode in 1000 ppm H₂ concentration.

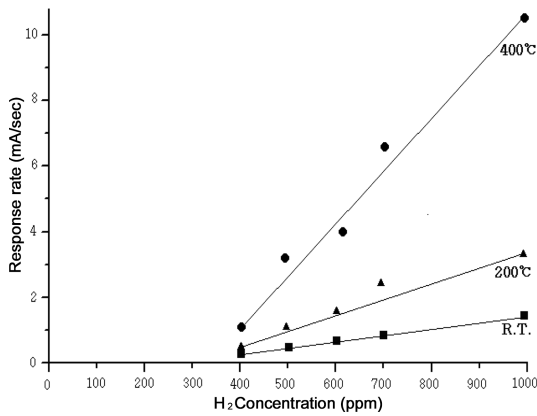


Fig. 6. Response ratio of Pd/poly 3C-SiC Schottky diode with H₂ concentration.

진다^[5].

Fig. 6은 수소농도에 따른 응답률을 나타낸 것이다. 본 결과로부터 제작한 Pd/다결정 3C-SiC 박막형 쇼트키 다이오드는 수소농도에 따라 선형적으로 비례하는 경향을 보임을 알 수 있다. 주위온도가 높아졌음에도 쇼트키 다이오드는 선형성을 확보하였다.

Fig. 7은 제작한 Pd/다결정 3C-SiC 쇼트키 다이오드형 수소센서의 공기분위기에서 다이오드의 수소 흡착에 의한 반응 및 수소 탈착에 의한 회복 과정을 나타낸 것이다. 수소 흡착 및 탈착에 대하여 센서가 좋은 반복성을 보여주며 수소를 제거하였을 때에 100초 이내에 수소가 탈착 되었음을 알 수 있다^[6,7]. 주위온도가 증가함에 전류의 변화량은 크게 나타났으며, 400 °C까지 이상없이 응답특성을 보였다. 0, 300, 600초에서 수소가스를 수정관으로 유입하였으며 150, 450, 750초에서 N₂ 가스를 유입하였다.

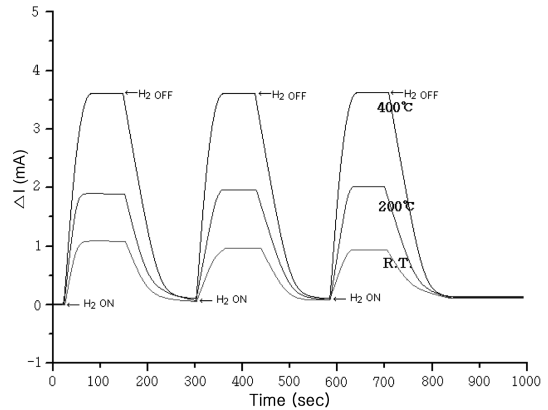


Fig. 7. Repeatabilities of I-response time of Pd/poly 3C-SiC Schottky diode at 1000 ppm H₂ concentration.

4. 결 론

본 연구에서는 Pd/다결정 3C-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하여 온도 및 수소가스 반응전압에 따른 전류의 증가량이 로그함수에 평행하게 증가하여 열이온 방출 이론에 따른다는 것을 알 수 있었다. 1000 ppm의 수소농도에서 응답속도는 20초였으며 온도가 증가하더라도 응답속도는 거의 변화가 없었다. 수소농도와 온도에 따른 응답률은 선형성을 보였으며 우수한 반복성을 나타냈다.

따라서, 본 연구에서 제작된 Pd/다결정 3C-SiC 쇼트키 다이오드형 수소센서는 400 °C 이상에서도 동작하기 때문에 향후 고온용 수소센서뿐만 아니라 황화수소, 메탄, 알코올 등의 각종 가스센서 연구개발에 유용하게 사용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 주관하는 산학협력실 지원사업으로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] K. S. Kim and G. S. Chung, "Mechanical properties of poly crystalline 3C-SiC thin films with various doping concentrations", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 17, no. 4, pp. 256-260, 2008.
 [2] C. K. Kim, J. H. Lee, S. M. Choi, I. H. Noh, H. R. Kim, N. I. Cho, C. Hong, and G. E. Jang, "Pd- and Pt-SiC Schottky diodes for detection of H₂ and CH₄ at high temperature", *Sen. Actuators B*, vol. 77, pp.

- 455-462, 2001.
- [3] G. S. Chung, K. S. Kim, and J. H. Jeong, "Growth of polycrystalline 3C-SiC thin films for M/NEMS applications by CVD", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 16, no. 2, pp. 85-90, 2007.
- [4] G. S. Chung and J. H. Ahn, "Fabrication and characteristics of polycrystalline 3C-SiC schottky diodes for high temperature chemical sensors", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 17, no. 6, pp. 414-417, 2008.
- [5] S-Y Cheng, "A hydrogen sensitive Pd/GaAs schottky diode sensor", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 525-528, 2003.
- [6] S. Roy, C. Jacob, and S. Basu, "Current transport properties of Pd/3C-SiC Schottky junctions with planer and vertical structures", *Solid State Sci.*, vol. 6, pp. 377-382, 2004.
- [7] N. Yamazoc and N. Miura, "Some basic aspects of semiconductor gas sensors", *Chem. Sens. Tech.*, vol. 4, pp. 19-23, 1992.
-

정 귀 상

- 센서학회지 제17권, 제6호, p. 425 참조
- 현재 울산대학교 전기전자정보시스템공학부 교수

안 정 학

- 센서학회지 제17권, 제6호, p. 414 참조
- 현재 울산대학교 전기전자정보시스템공학부 석사과정