

## Pt-MIS Capacitor 소자의 수소가스 검지특성에 관한 연구

권경환\* · 이승환\* · 김영환\* · 이동희\*\* · 성영권\*  
\*고려대. \*\*수원대

### A Study on Hydrogen Detection Characteristics of the Pt-MIS Capacitor Device

K. H. Kwon\* · S. H. Yi\* · Y. H. Kim,\* · D. H. Rhie\*\* · Y. K. Sung\*  
\*Korea Univ. \*\*Suwon Univ

**Abstract-** This paper was performed to investigate the characteristic of the Pt-MIS(Metal Insulator Semiconductor) capacitor composed of the LPCVD nitride on the oxide for the hydrogen gas detection. Pt was used as catalytic metal for detecting the hydrogen gas and the flat band voltage shift was measured at various hydrogen concentration and catalytic metal thickness. We found the flat band voltage shift was proportional to the hydrogen concentration and catalytic metal thickness was little effect to the response time.

#### 1. 서 론

촉매금속(Pt, Pd등)을 이용한 MIS(Metal Insulator Semiconductor) Capacitor형 가스센서는 수소가스 누설감지에 다양하게 이용되고 있다.<sup>[1-4]</sup> 그 원리는 촉매금속에 수소가스가 흡착되면 그 중 일부가 확산되어 들어가 금속-절연체 계면에서 쌍극자층을 형성하여 플랫밴드전압을 변화시키는 것을 이용한 것이다.<sup>[1-5]</sup> 촉매금속 게이트를 이용한 MIS Capacitor 소자의 응용 중에서 유입형 전극변압기내의 용존수소가스의 검지를 위한 시도가 활발히 이루어지고 있다. 주성분이 탄화수소화합물인 절연유는 운전 중 부분방전, 섬락, 과열 등의 비정상적인 현상을 나타내고, 이에 수반되어 H<sub>2</sub>(부분방전, 섬락), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(섬락), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(변압기유 과열) 또는, CO<sub>2</sub>, CO(변압기 절연물 과열) 등의 사고가스(Key gas)가 발생한다.<sup>[7]</sup> 이와 같은, 유종 용존가스는 변압기 열화상태와 직접적으로 연관성을 가지므로, 현재까지 유종 가스성분을 분석하여 변압기의 열화상태를 진단하는 기법이 널리 사용되어 오고 있다. 유종 가스 분석법은 변압기로부터 절연유를 추출하여 실험실로 옮겨와 가스 성분 분석장치를 이용하여 변압기 열화상태를 진단하므로 실시간 현장분석이 불가능하다는 점이 문제점으로 남아있다. 이에 따라, 최근 반도체 가스센서 등을 이용하여 유종가스 성분 중 가연성가스인 수소나 아세틸렌을 검지함으로써 변압기 절연유의 열화상태를 현장에서 직접 진단할 수 있는 방안이 제시되고 있다. 이들 가연성 가스 중 수소는 변압기 열화진단 기준성분에 있어 중요지표로 이용 할 수 있다.<sup>[8]</sup> 현재의 반도체수소센서로는 CHEMFET(chemically sensitive-field-effect-transistors),SGFET(suspended-gate-field-effect-transistors)등의 트랜지스터형과MIS(metal-insulator-semiconductor) 캐패시터 형이 제안되고 있으나, MIS형 수소센서는 트랜지스터형에 비해 구조가 간단하여 저가화에 유망하며, 또한, 촉매전극의 다양한 선택과 Array구조에 의한 가스선택성의 개선 등이 기대되어 크게 주목받고 있다.<sup>[9-10]</sup> 따라서, 본 논문에서는 이와같은 MIS(metal-insulator-semiconductor) 캐패시터 구조를 제작하여 반응챔버 내에 반응성이 있는 캐리 가스인 질소와 수소를 넣고, 반응온도는 상온으로 하는 간단한 모델을 설정하고, C-V곡선의 플랫밴드 전압의 이동을 관찰하여 이것의 수소농도 의존성, 반응시간, 촉매금속의 두께와의 상관성의 고찰에 중점을 두었다.

#### 2. 시료제작 및 실험

##### 2.1 시료제작

Pt-MIS Capacitor형 수소가스 센서의 제작을 위해 P형(100), 비저항 5~10( $\Omega$ -cm)인 실리콘웨이퍼를 사용하여 제작하였으며, 전처리공정으로 120℃의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O(4 : 1)혼합 용액에 10분간 처리한 후 동일한 온도에서 H<sub>2</sub>O : HF(10 : 1) 용액에 10초간 담구어 웨이퍼 표면의 오염물질과 자연산화막을 제거한 후, 1000℃, 상압, 45분간 건식산화법을 이용하여 500Å의 산화막을 성장시켰다. 산화막 성장 후 785℃, 300mTorr, 16분간 LPCVD법으로 500Å의 질화막을 성장시키고, 소자분리와 가스반응영역을 설정하기 위해 390℃, 9 Torr, PECVD장치를 이용하여 3000Å 정도의 TEOS산화막을 형성시켰다. 이때, 웨이퍼 후면에 형성된 절연막을 RIE장치로 식각해내고 이온주입장치로 Boron을 주입하여 드라이브인(Drive In)시킨 후 Al을 sputtering시켜 오믹접촉을 형성시켰다. 후면전극형성 후 웨이퍼 전면에 반응영역을 패터닝하고, 촉매금속인 Pt을 30, 150nm의 두께로 DC-sputtering에 의해서 증착시켰다. 가스반응영역이외의 영역의 Pt는 Lift-off법에 의해 제거한 후 소자의 활성영역을 형성시켰다. 이 활성영역에 다시 Al을 sputtering시켜 패드용 전극을 만든 후, 이 시료를 TO-8 die에 접착시킨 후 실험을 행하였다.

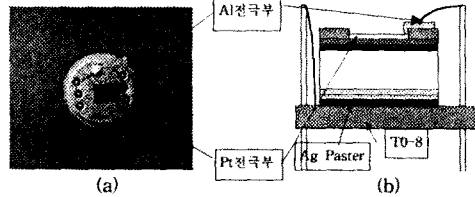


그림.1 (a)제작된 시료의 사진, (b)시료의 구조도

##### 2.2 C-V 특성 측정

Pt-MIS 캐패시터의 수소가스 검지특성을 평가하기 위해 Kithley사의 C-V analyzer(Model 82)를 사용하였다. 측정온도는 상온(27℃), 측정주파수는 1MHz이다. 측정장치의 블록 다이어그램은 그림2와 같다. 제작한 Pt-MIS 캐패시터는 가스반응 챔버(Figuro사 제작, 용적 6000cc)에 장착시킨 후 순도 99.999 %의 질소가스를 300cc/min으로 흘러 초기안정화시켰다. 안정화된 시료에 Pt 두께, 30nm, 150nm에 각각, 수소가스농도 1000ppm을 흘려준 경우, 질소분위기에서 수소가스농도가 30cc (4000ppm, 0.5 Vol. %), 60cc(8000ppm, 1.0 Vol. %), 90cc(12000ppm, 1.5 Vol. %)을 반응챔버내에 주사기로 30cc 단위로 주입하여, 각각에 대해 3, 6, 9, 12, 15분 시간간격으로 수소가스응답특성과 주입된 수소가스농도에 따른 플랫밴드 전압변화, Pt 두께에 따른 수소가스반응성에 대해 측정하였다. 플랫밴드 전압변화는 초기 질소가스분위기에서 안정화된 경우의 C-V곡선과 각각의 시간, 농도, 두께에 대한 C-V곡선을 비교함으로써 구하였다.

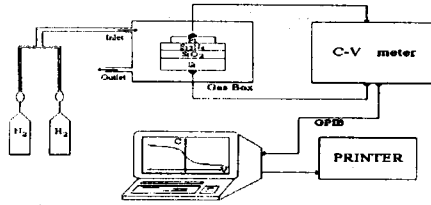


그림.2 Pt-MIS Capacitor 수소가스센서 측정장 블럭다이어그램

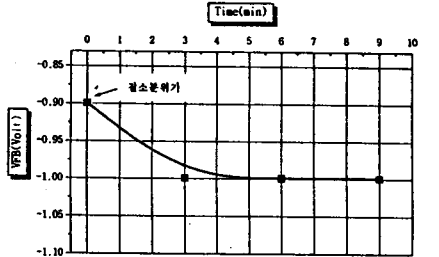
### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 수소가스 응답 특성

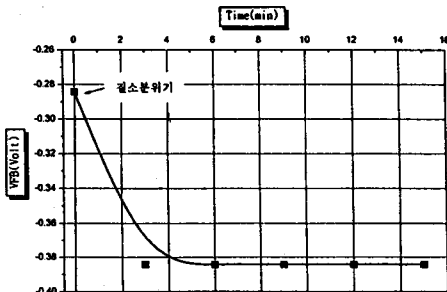
그림.3는 Pt의 두께가 30nm, 150nm 인 시료에 수소가스 농도 1000ppm을 200cc/min로 흘려준 경우 C-V곡선으로부터 플랫밴드전압의 시간의존성을 나타내었다. 응답시간은 3분이었으며, 이때 플랫밴드전압의 변화( $\Delta V_{FB}$ )이 0.1(Volt)이었다.

그림.3에서 촉매금속의 두께는 응답시간에는 영향을 주지 않았다. 또한,  $\Delta V_{FB}$ 도 동일한 값을 보였다.

그림.4는 Pt의 두께가 30, 150nm에 대해 수소가스농도 30cc (4000ppm, 0.5 Vol. %), 60cc(8000ppm, 1.0 Vol. %), 90cc(12000ppm, 1.5 Vol. %)을 반응챔버내에 주사기로 30cc 단위로 주입한 경우, 응답특성을 나타내었다.



(a)



(b)

그림.3 수소가스 농도 1000ppm을 흘려준

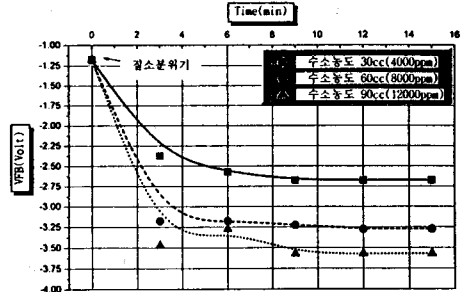
경우, 플랫밴드전압의 응답특성 (a)30nm (b)150nm

그림.4에서 응답시간을 정상상태(Steady state)에서의 응답의 90%의 값에 도달하는 시간으로 정의하면, 30, 150nm의 경우, 각 농도에 대해 응답시간은 3분이었다. 이것은 소자에 발열체를 부착하지 않고 실온에서의 검지가능성을 보여주고 있다.

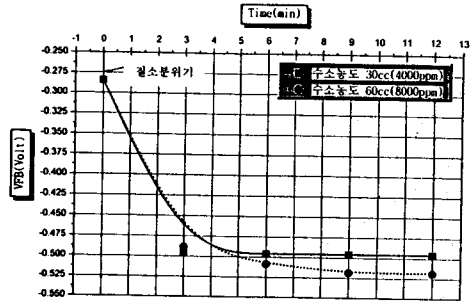
그림.4.5와 같이 Pt의 두께가 응답시간에 영향을 미치지 않는 것은 이것은 촉매금속표면에서 수소분자가 분해되는 반응과 금속내부에서의 확산과 금속-질연체계면의 흡착되는 수소원자의 화학적반응이 평형상태에 이른 것으로, 촉매금속표면에서 분해된 수소원자는 모두다 금속내부를 확산하여 계면에 흡착하게 된다. 촉매금속의 두께가 응답시간에는 무관하게 된다. 한편,  $\Delta V_{FB}$ 를 증가시키기 위해 반응영역의 면적을 증가시키는 것이 효과적이다.

#### 3.2 수소가스농도와 플랫밴드 전압변화( $\Delta V_{FB}$ )의존성

표.1은 수소가스농도가 30cc (4000ppm, 0.5 Vol. %),



(a)



(b)

그림.4 수소농도를 파라미터로 한  $V_{FB}$ 의 응답특성

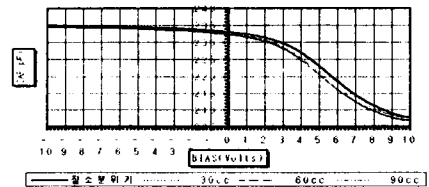
(a) 30nm, (b) 150nm

60cc(8000ppm, 1.0 Vol. %), 90cc(12000ppm, 1.5 Vol. %)을 반응챔버내에 주사기로 30cc 단위로 주입하여, 각각에 대해 3, 6, 9, 12, 15분 시간간격으로 주입된 수소가스농도에 따른 플랫밴드 전압변화( $\Delta V_{FB}$ )를 나타내고 있다.

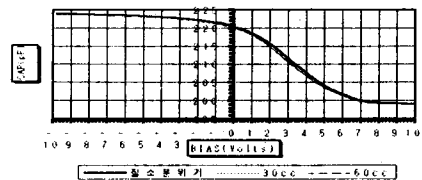
수소가스농도 (ppm)	Flat Band Voltage Shift(mV)	
	Pt - 30nm	Pt - 150nm
4000 (30cc)	1499.0	100.5
8000 (60cc)	2098.0	149.3
12000 (90cc)	2397.9	184.7

표.1 수소가스 농도에 따른 플랫밴드전압의 변화량 ( $\Delta V_{FB}$ )

그림.5는 표.1의 실험결과를 C-V곡선으로 나타낸것이다.



(a)



(b)

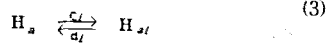
그림.5 수소농도를 파라미터로 한 C-V곡선

(a) 30nm, (b) 150nm

한편, 수소농도에 따른 플랫밴드 전압변화( $\Delta V_{FB}$ )는 식(1)로 이론적으로 구해진다.

$$\frac{1}{\Delta V} - \frac{1}{\Delta V_{max}} = \frac{1}{\Delta V_{max}} \left( \frac{d_1}{c_1 P_{H_2}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$\Delta V$ 는 금속-절연체의 계면에서 형성된 쌍극자로 인하여 유발되는 전압강하분이다. 이것은 플랫폼 전압변화로 검출된다.  $\Delta V_{max}$ 는 수소농도가 무한대일 경우 플랫폼 전압변화량을 나타낸다. 즉, 포화될 때의 값이다. 이 값은 실험적으로 구해진다.  $c_1, d_1$ 는 반응율을 나타내는 상수이다. 즉, 금속표면과 금속-절연체계면에서의 화학반응을 나타내면 아래의 식과 같다.



위의 반응식에서,  $H_{2g}$ 는 수소분자를 나타내고 촉매금속에 흡착된 수소분자를  $H_a$ 로 나타내었다. 분해된 수소원자들은 금속내로 빠른 속도로 확산이 되며, 이때 금속내의 수소원자는  $H_b$ , 절연체계면에 존재하는 수소원자를  $H_{ad}$ 로 나타내었으며,  $c_1, d_1, c_2, c_3, d_2$ 는 반응율을 나타낸다. 반응율을 나타내는 상수는 실험에 의해서 구해진다.  $P_{H_2}$  수소가스농도의 분압을 나타내고 있다. 결국, 식(1)은 플랫폼전압의 변화는 수소농도의 역평방근에 비례함을 나타내고 있다.

그림.5의 C-V곡선을 통하여 위의 관계를 규명하기 위하여

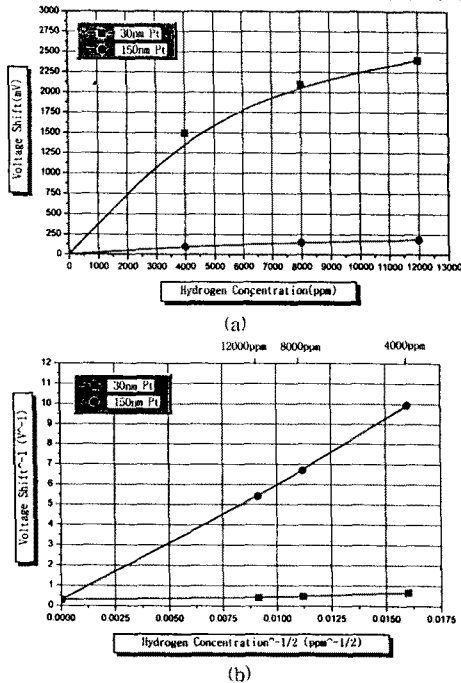


그림.6 Pt두께를 파라미터로 한 플랫폼전압의 변화량( $\Delta V_{FB}$ )의 가스농도 의존성

수소농도와 플랫폼전압변화량을 도시하면, 그림.6과 같다. 그림.6에서  $1/\Delta V$  와  $1/P_{H_2}$ 는 선형적인 관계를 가지고 있으며, 실험결과는 이론적인 식(1)과 일치함을 확인할 수 있다. 이때  $1/\Delta V_{max} = 0.3(V^{-1})$ , 30nm에서의  $(d_1/c_1)^{1/2} = 95.9$  (ppm<sup>-1/2</sup>)이다.

### 3.3 촉매금속의 두께의 변화에 따른 수소가스 반응성

그림.6에 제시한 것과 같이, 촉매금속의 두께가 증가 할 때,  $\Delta V_{FB}$ 가 감소하는 것은 두께가 증가할수록, Pt 표면에서 해리된 수소원자의 확산해야 할 거리가 증가하며 금속내로 확산되는 과정에서, 플랫폼전압의 변화에 중요한 영향을

미치는 계면에서의 흡착의 Coverage Rate가 작아짐을 의미하는데, 앞에서 제시한 반응식(2), (3)의 역반응이 발생할 확률이 증가되기 때문으로 생각된다.

따라서, 반응성을 높이기 위해서는 촉매금속의 두께를 얇게 하는 것이 바람직하며, 반응영역을 증가시켜야 한다. 촉매금속의 두께는 응답시간에 영향을 미치지 않는다.

### 4. 결 론

변압기 열화진단을 위한 방안으로 Pt-MIS 캐패시터형 수소 가스센서용 촉매금속의 두께를 30, 150nm로 만들어, 수소가스 1000ppm을 흘려준 경우, 30, 60, 90cc를 주입한 경우에 대하여 수소가스 응답시간 의존성, 수소가스 농도 의존성, 두께에 대한 수소가스 반응성의 가스 검지특성을 C-V 곡선 측정을 통해 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 수소가스의 시간응답특성은 촉매금속의 두께 30, 150nm의 경우에 수소농도가 1000ppm을 흘려준 경우, 응답시간은 3분 후에 0.1(Volt)을 보였으며, 30, 60, 90cc를 주입한 경우에 응답시간은 3분 후이고, 이때의  $\Delta V_{FB}$ 는 표.1과 같다.

2) 수소가스의 농도의존성은 수소가스농도와 플랫폼전압의 변화량과는 선형적인 관계가 성립한다. 실험적 결과는 이론적으로 도출한 식(1)과 일치하였다.

3) 촉매금속의 두께가 증가하면 플랫폼전압의 감소정도가 감소하였다. 따라서, 반응성을 높이기 위해서 촉매금속의 두께를 얇게 해야한다.

또한, 촉매금속의 두께는 응답시간에 별 영향을 미치지 않았다.

### (참 고 문 헌)

- [1] I. Lundstrom and T. Distefano, Solid State Commun, 19 (1976) pp.871
- [2] W. Reihua, G. Fortunato and A. D'amico, Sensors and Actuators, 7 (1985) pp.253-262
- [3] A. D'amico and G. Fortunato, Sensors and Actuators, 6 (1984) pp.143-147
- [4] M. Armgarth, D. Soderberg, and I. Lundstrom, Appl. Phys. Lett. 41(7), 1 Oct (1982) pp.654-655
- [5] M. Armgarth, C. Nylander, C. Svensson, and I. Lundstrom, J. Appl. Phys. 56 (10), 15 Nov (1984) pp.2956-2963
- [6] Karoly Dobos, Marten Armgarth, I. Lundstrom, IEEE TRANS, ED-31, No. 4 Apr 1984, pp.508-510
- [7] I. Lundstrom, Sensors and Actuators, 1 (1981) pp.403-426
- [8] I. Lundstrom, and D. Soderberg, Sensors and Actuators, 2 (1981/1982) pp.105-138
- [9] DeWITT G.ONG, McGraw-Hill, Modern MOS Technology
- [10] I. Lundstrom, M. S. Shivaraman and C. Svensson, Surface Science 64, (1977) pp.496-519
- [11] K. Dobos, et al, Sensors and Actuators, 4 (1983) pp.593-598