

Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터를 이용한 NO₂ 가스 센서NO₂ Gas Sensor Utilizing Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al Capacitor

김창교* · 이주현* · 이영환* · 유광수** · 김영호***

(Chang Kyo Kim, Joo Hun Lee, Young Hwan Lee, Kwang Soo Yoo and Young Ho Kim)

Abstract

Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터를 이용한 NO₂ 가스 센서를 개발하였다. 표준 실리콘 MNOS구조에 촉매 게이트로 Pt와 가스 흡착층으로 WO₃를 이용함으로써 전통적인 세라믹 가스 센서보다 낮은 온도에서 NO₂ 가스를 감지할 수 있었다. 온도 변화와 NO₂ 가스 농도의 변화에 따라서 디바이스의 NO₂ 가스 감도를 조사하였다. Pt-WO₃ 계면에서 NO₂ 이온농도의 변화에 기초로 한 가스 감지 모델을 제시하였다. 제시된 가스 감지 모델을 계면에서의 가스 반응 속도론에 의하여 분석함으로써 확인하였다.

Key words(중요 용어) : MIS capacitor, CAIS structure, catalyst, NO₂ gas, gas sensor

1. 서 론

1975년에 Lundstrom에 의하여 Pd-MOS (Pd-metal-oxide-semiconductor) 디바이스에 의한 수소가스 센서가 보고된 이래로 Schottky 다이오드, MOS 캐패시터 및 MOSFET 구조를 이용한 가스 센서에 대한 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-5]. 이러한 디바이스들은 가스 흡착시 디바이스의 전기적 성질의 변화가 쇼트키 다이오드의 I-V 특성 곡선, MOS 캐패시터의 평탄 전압 또는 MOSFET의 문턱전압이나 드레인 전류에 영향을 미치고 있다. 최근에 CAIS (catalyst-adsorptive oxide-insulator-semiconductor) 구조의 가스 센서가 보고 되었다[6-8]. 이러한 구조의 센서는 전통적인 세라믹 가스 센서보다 상대적으로 낮은 온도 (23℃ ~ 100℃)에서 O₂, CO 또는 H₂ 같은 가스를 감지하였다. 그러므로 CAIS 디바이스는 저온에서 가스 감지가 가능하므로 디바이스의 동작 온도를 유지하기 위한 전력을 감소 시킬 수 있을 것으로 기대된다. 이 구조에서 Pd, Pt 또는 Ag 같은 촉매 금속은 MIS 캐패시터의 게이트 역할을 하고 SnO₂ 또는 ZnO는 가스 흡착용 산화물의 역할을 함으로서 가스 감도를 증가시킬 수 있었다. NO₂ 가스는 자동차 배기가스나 보일러 같은 연소 장치에서 발생하는 매우 유독한 가스로 알려져 있다. CAIS 구조를 갖는 NO₂ 가스 센서를 개발하기 위하

여 NO₂ 가스 감지에 가장 좋은 재료중의 하나로 알려진 WO₃ 박막을 흡착용 산화물[9]로 이용하고 촉매 금속으로는 Pt를 이용하여서 Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 구조의 NO₂ 가스 센서를 개발하였다. 본 논문에서는 개발된 디바이스의 NO₂ 가스 감지 성능, 가스 감지 모델, 그리고 디바이스의 NO₂ 감지 구조를 조사하였다.

2. 실험 방법

가스 감지가 가능한 Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Al 캐패시터는 <100>방향의 p형 실리콘 웨이퍼 위에 제작되었다. 50Å 두께의 SiO₂막을 실리콘 웨이퍼 위에 형성하였고 그 위에 400Å 두께의 Si₃N₄막을 표준 실리콘 공정에 의하여 형성하였다. Si₃N₄막 위에 1000 Å 두께의 WO₃를 진공 증착한 후에 500℃에서 4시간 동안 열처리함으로써 WO₃막을 형성하였다. 실리콘 뒷면의 옴성 접촉 (ohmic contact)은 1 μm 두께의 Al을 진공증착 시킨 후에 Ar분위기에서 10분 동안 400℃에서 열처리하여서 얻었다. 마지막으로 WO₃ 막 위에 두께가 800Å이고 지름이 1mm인 촉매 전극을 형성하였다. 이 구조에서 Si₃N₄는 이후의 제작 공정중에 발생할 수 있는 오염을 방지하는 역할 뿐만 아니라 이온의 이동을 차단하는 역할을 하여서 가스의 흡착과 탈착이 Pt-WO₃ 층 내에서만 이루어지게 한다.

디바이스의 가스 감지 특성은 가스 챔버에서 시행하였다. 디바이스의 동작온도는 ±1℃내에서 조절 가능하였다. 감지 가스는 주사기를 이용하여 주입하였다. 디바이스의 정상상태 C-V 곡선은 공기중에서 기준 C-V곡선을 얻었다. 가스를 주입 후에 평탄전압의 이동을 얻기 위해서

* : 순천향대학교 전기공학과

(충남 아산시 신창면 읍내리, Fax:0418-530-1333

* : 서울시립대학교 재료공학과

** : 수원대학교 전자재료공학과

가스 주입 후 30분이 지난 후에 C-V 곡선을 측정하였다. 이는 디바이스에 충분한 가스 반응 시간을 주기 위해서이다.

3. Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터의 NO₂ 가스 감지 모델

Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터에 의한 NO₂ 가스의 감지는 Pt-WO₃ 계면에서 화학적으로 흡착된 NO₂ 이온의 변화에 의한 쌍극자 이중층 (dipole double layer)의 농도 변화에 따른 것이다. WO₃는 전자 도너로서 역할을 하는 과도 금속 이온 (excess metal ion)이나 산소 결핍 (oxygen vacancy)에 의한 n형 반도체로 알려져 있다. 진공중에서 공기중의 O₂가 흡착되면 O₂가 Pt-WO₃ 계면 (interface)으로 확산되어 가고 Pt-WO₃ 계면에서 WO₃의 전도 대역으로부터 전자를 공급 받아서 계면에서 음성 이온으로 화학적으로 흡착된다. 그러므로 WO₃층에 공핍층이 형성되고 양이온이 존재하게 된다. NO₂ 흡착과정도 O₂ 흡착과정과 유사하게 이루어진다. 흡착과정동안에 NO₂는 Pt-WO₃ 계면으로 확산되어간다. 계면에서 NO₂ 분자는 WO₃의 전도 대역(conduction band)으로부터 전자를 공급받아서 화학적으로 흡착된 NO₂ 이온이 되고 WO₃의 표면근처에서는 전자를 산소원자에 제공하였기 때문에 공핍층 (depletion layer)을 형성시키게 된다. 그러므로 계면에서 NO₂ 이온농도에 따라서 음성 이온이 증가하고 WO₃층에서는 양이온이 증가하게 된다. 그러므로 Pt-WO₃ 계면에 공간전하영역 (space charge region)으로 역할을 하는 WO₃층에 양(+)이온이 존재하고 표면 쪽에는 음(-)전하로 이루어진 표면상태 (surface state)로서 O⁻ 이온과 NO₂ 이온이 존재함으로써 쌍극자 이중층을 형성한다. 여기에서 O₂ 이온의 농도는 공기중에서 산소 농도가 변화하지 않기 때문에 변화하지 않고 NO₂ 가스농도의 변화에 따라서 쌍극자 이중층의 농도가 변화한다. 그림 1은 NO₂ 가스 흡착 전·후의 상태를 디바이스의 에너지 밴드를 이용하여 보여주고 있다.

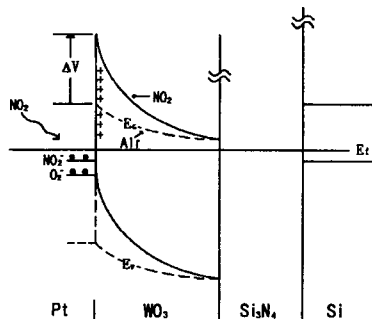


그림 1. 공기분위기와 NO₂ 분위기에서의 변화를 보

여주는 Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터의 에너지밴드 다이어그램.

Fig. 1. Energy band diagram of a Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al capacitor in air environment and in NO₂ environment

그림 1에 있는 에너지 밴드에 표시되어 있는데로 디바이스가 NO₂가스에 노출되었을 때 NO₂의 화학적 흡착에 따른 계면에서의 쌍극자 이중층의 농도가 변화하고 이에 따라서 유기되는 전압의 변화 (ΔV)가 C-V 곡선의 평탄 전압을 양방향으로 이동하게 한다. 그래서 NO₂가스 농도를 C-V 곡선에서 평탄전압의 이동 (ΔV_{fb})으로 나타낼 수 있다.

4. 결과 및 고찰

3절에서 제시된 가스 감지 모델에 의하여 CAIS 디바이스에 가스 흡착시 평탄 전압의 이동이 일어난다. 그림 2는 공기중에서 기준 C-V 곡선을 얻은 후에 6 Torr NO₂ 가스 분위기에서 C-V 곡선이 오른쪽으로 이동하였음을 보여주고 있다. 이것은 제시된 가스 감지 모델에 따라서 NO₂ 가스가 음이온으로 흡착되었음을 나타낸다. 그림 3은 여러 온도에서 NO₂ 농도 변화에 따른 평탄전압의 이동 (ΔV_{fb})를 보여주고 있다. 그림 3으로부터 NO₂농도가 증가함에 따라서 ΔV_{fb} 가 급격하게 증가하다가 NO₂ 농도가 높아지면 점차 ΔV_{fb} 가 포화되는 것을 보여주고 있다.

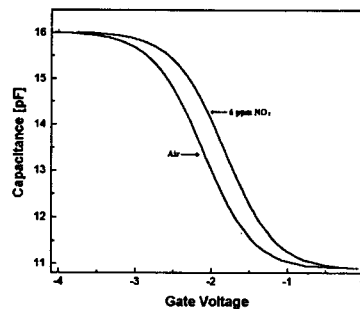


그림 2. 100°C에서 다른 가스 분위기에서의 Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터의 C-V곡선.

Fig. 2. Typical C-V plot of Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al capacitor in different gas ambient at 100°C.

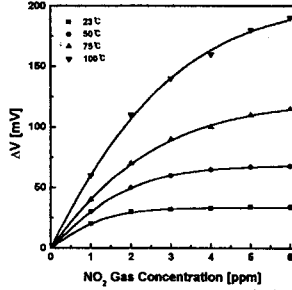
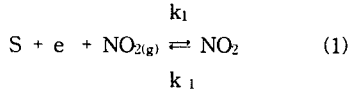


그림 3. Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터의 50°C와 100°C에서의 NO₂ 농도에 따른 ΔV_{fb}의 변화.

Fig. 3. Steady state ΔV_{fb} variations with NO₂ concentration at 50°C and 100°C for the Pt-WO₃ MIS device.

디바이스 감지 구조는 디바이스 물리 (device physics)와 가스 반응 속도론 (gas reaction kinetics)을 연관시킴으로서 규명될 수 있다. 디바이스의 NO₂가스 감지에 대하여 CAIS 구조의 Pt-WO₃ 계면에서 반응 속도론을 적용하면 다음식을 얻을 수 있다.



여기서 S는 계면에서 NO₂ 가스의 표면 흡착 장소 (surface adsorption site)를 가리키고 e는 WO₃의 전도 전자를 나타내고 k₁과 k₋₁은 흡착 및 탈착 속도 상수를 나타낸다. θ는 표면 흡착 장소에 화학적으로 흡착된 NO₂⁻ 이온의 분율(fractional coverage)를 나타내며 정상상태에서 dθ/dt=0이기 때문에 식 (1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K_1(1-\theta)(e^-)(O_{NO_2}) = k_1 \theta \quad (2)$$

여기서 P_{NO₂}는 NO₂ 가스의 농도를 나타낸다. 식 (2)로부터 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\theta/(1-\theta) \propto (P_{NO_2}) \quad (3)$$

가스 감지 모델에서 제시되었듯이 WO₃ 층의 공핍층에

존재하는 양으로 대전된 도너 이온과 Pt-WO₃ 계면에서 화학적으로 흡착된 음으로 대전된 O₂⁻ 이온과 NO₂⁻ 이온에 의하여 계면을 중심으로 쌍극자 이중층을 형성하게 된다. 그러므로, Poisson방정식을 이용하여 쌍극자 이중층을 통하여 형성된 전압을 얻으면 다음과 같다.

$$\Delta V = qN_i x_o^2 / 2\epsilon \quad (4)$$

여기서 N_i는 WO₃의 공핍층폭 x_o내에 있는 양이온의 순밀도(net density)를 나타내고 ε은 WO₃의 유전율을 나타낸다. 이 전압이 MIS 캐패시터에서 평탄전압의 이동을 일으킨다. Pt-WO₃ 계면을 중심으로 음(-)전하와 양(+)전하가 균형을 이루어야 하므로

$$N_i x_o = N_s \theta \quad (5)$$

여기서 N_s는 WO₃ 표면에 있는 흡착 장소의 유효 밀도 (effective density)이다. 그러므로 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\Delta V_{fb} = q N_s^2 \theta^2 / 2\epsilon N_i \quad (6)$$

0 ≤ θ ≤ 1이기 때문에 θ = 1일 때 최대 평탄전압의 이동을 얻을 수 있다. 그러므로

$$\Delta V_{fb_{max}} = q N_s^2 / 2\epsilon N_i \quad (7)$$

여기서 ΔV_{fb_{max}}는 최대 평탄 전압 이동을 나타낸다. 식(6) 과 (7)로부터 다음 식을 얻는다.

$$\theta = (\Delta V_{fb} / \Delta V_{fb_{max}})^{1/2} \quad (8)$$

또한, 식 (3)과 식 (8)을 이용해서 다음 식을 얻을 수 있다.

$$1/(\Delta V_{fb})^{1/2} = 1/(\Delta V_{fb_{max}})^{1/2} + (K/(\Delta V_{fb_{max}})^{1/2})(1/P_{NO_2}) \quad (9)$$

식 (9)로 부터 x축을 1/(P_{NO₂})으로 하고 y축을 1/(ΔV_{fb})^{1/2}으로 하는 그래프는 선형이고 외삽법에 의해

여 $1/P_{NO_2}$ 가 0일 때의 값을 취하면 $V_{fb,max}$ 를 구할 수 있다.

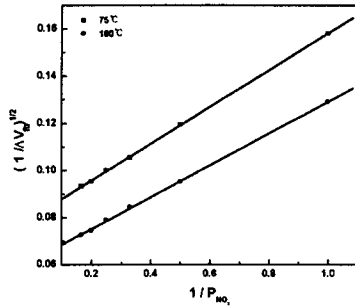


그림 4. Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터의 $1/(\Delta V_{fb})^{1/2}$ 대 $1/P_{NO_2}$.

Fig. 4. Plots of $1/(\Delta V_{fb})^{1/2}$ vs $1/P_{NO_2}$ for the Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al capacitor.

그림 4는 Pt-WO₃-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터에 대하여 $1/(\Delta V_{fb})^{1/2}$ 대 $1/P_{NO_2}$ 에 대한 그래프를 보여주고 있다. 그래프가 70°C 및 100°C에서 선형으로 나타났다. 이는 가스 반응 속도론과 에너지 밴드 이론에 의하여 유도된 이론이 실험식과 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 그러므로 이는 조사된 범위의 온도와 가스 농도의 범위에서 NO₂가스가 Pt-WO₃계면에서 NO₂⁻이온으로 화학적으로 흡착 되어있고 NO₂ 가스의 농도가 변화하면 계면에서 NO₂⁻이온의 농도가 변화하고 이것에 의하여 평탄전압의 이동으로 나타난다는 것을 보여 주었다.

5. 결 론

CAIS 구조에 게이트 금속으로 Pt와 흡착용 산화물로써 WO₃를 결합한 디바이스가 낮은 온도 (23°C ~ 100°C)에서 NO₂ 가스의 감지를 위한 실제 센서로 사용될 수 있다는 것을 보여주었다. 디바이스의 NO₂ 가스 감지 구조와 동작 원리를 조사하고 모델을 얻었다. NO₂ 가스 감지 구조는 NO₂ 가스가 NO₂⁻의 음이온으로 WO₃의 외인성 표면 상태 (extrinsic surface state)에 화학적으로 흡착되는 것에 의한 것이다. 이것이 CAIS 캐패시터의 평탄전압을 오른쪽으로 이동하게 한다. 이러한 모델을 C-V 측정과 가스 반응 속도론 분석에 의하여 확인하였다.

6. 참고 문헌

- [1] I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundkvist, *Appl. Phys. Lett.*, 26, 55 (1975).
- [2] I. Lundstrom, S. Shivaraman and C. Svensson, *J. Appl. Phys.* 46, 3876 (1975).
- [3] W. P. Kang and C. K. Kim, *J. Appl. Phys.* 75, 4237 (1994).
- [4] W. P. Kang and C. K. Kim, *Sensors and Actuators B*, 22, 47 (1994).
- [5] Chang Kyo Kim, Weng Poo Kang, Young Ho Kim and Nam Ihn Cho, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, L255 (1998).
- [6] K. S. Yoo, T. S. Kim, H. J. Jung, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 32, 1369 (1995).
- [7] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1981).