

Pd-MIS 소자의 수소가스 검지 특성

이철환, 조원일, 신치범, 윤경석, *주재백

한국과학기술연구원 전기화학 연구실
서울 청량리 우체국 사서함 131, 130-650
*홍익대학교 화학공학과
서울 마포구 상수동 72-1, 121-791

Characteristics of Pd-MIS devices on hydrogen gas sensing

*Cheol W. Yi Won I. Cho, Chee B. Shin, Kyung S. Yun and *Jeh B. Ju*

*Electrochem. Lab., KIST
P.O.Box 131, Cheongryng, Seoul, 130-650.
*Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ.
72-1, Sangsoo, Mapo, Seoul, 121-791.*

Abstract : Hydrogen gas sensors were fabricated after the form of metal/insulator/semiconductor(MIS) structure on a p-type silicon wafer and a insulating layer (silicon dioxide) thickness was changed from 500Å to 5000Å. Their electrical properties were investigated with the variation of the hydrogen gas concentration at room temperature. At the applied forward bias of 1V to both ends of Pd-MIS sensors the current was decreased logarithmically with the increase of hydrogen concentration in air. In the case of a thin SiO₂ layered (500Å) sensor the current ratio was decreased to 25% at 1% of hydrogen concentration in air and 50% for a thick SiO₂ layered (5000Å) sensor. And the response time of the thick insulating layered sensor to 1% hydrogen containing air was about 50 seconds and regeneration time was 2.5 minutes. When a 0.5mA current was applied to the thick insulating layered sensor the maximum voltage shift was calculated to 0.8V in the case of $\theta = 1$ and the Pd surface coverage of hydrogen was increased logarithmically with hydrogen partial pressure.

1. 서 론

가스 감지 소자는 공기 중에 함유된 특정 가스의

화학적 또는 물리적 변화를 전기적 신호로 변환하여 가스의 유무를 감지하거나 그 양을 측정하는 소자이다. 특정 가스가 특정 고체 표면에 흡착하는

현상은 오래전부터 물리·화학자들에 의하여 연구 되어 왔으며 이 현상을 가스 검지 소자에 적용하여 가스의 농도와 전기적 신호와의 상관 관계를 설정하고자 하는 노력도 여러 연구가들에 의하여 이루어져 왔다. 팔라듐이나 니켈, 백금과 같은 금속은 수소를 원자 상태로 흡착하여⁽¹⁾ 금속 표면의 일함수를 변화시킨다는 J. Horiuti와 T. Toya의 연구 발표⁽²⁾ 이후 많은 연구가들에 의하여 수소 가스의 검지 및 그 농도 측정을 위한 팔라듐을 이용한 MIS (Pd-MIS, 팔라듐/절연체/반도체) 구조의 연구가 이루어졌다.^(3,5) 팔라듐 표면에 흡착된 수소 원자는 전기 쌍극자 층을 형성하여 금속의 일함수를 변화시켜 Pd-MIS 구조의 프랫 밴드 전압의 변화를 유발한다. 이 전압 이동치는 팔라듐 표면에서의 수소 원자 피복율에 비례하게 된다.

본 연구에서는 팔라듐/실리콘 산화막/p-형 실리콘 (Pd/SiO₂/Si)의 구조를 갖는 Pd-MIS 수소 감지 소자를 시험 제작하여 공기 중에 함유된 수소 가스의 농도 변화에 따른 소자의 전기적 특성 변화를 여러 가지 방법으로 관찰하여 수소 감지 소자로서의 활용을 검토하였다.

2. 실험

본 연구에서 제작한 수소 감지용 Pd-MIS 소자의 단면 모양을 그림 1에 나타내었으며 그 제조 방법 및 크기는 다음과 같다. 먼저 비저항이 4-8 Ω·cm, 두께가 380μm, 도판트가 보른 이고 결정 방향이 (100)인 p-형 실리콘 웨이퍼 위에 양질의 실리콘 산화막을 각기 다른 열산화 방법에 의하여 성장시켰으며 그 방법 및 두께는 각각 다음과 같다. 첫째 1000°C에서 TCE가 포함된 산소 가스를 이용하여 성장시킨 실리콘 산화막의 두께는 500Å (HPS 2.1) 이었으며, 1100°C에서 초순도의 증류수 (DI water)를 이용하여 성장시킨 실리콘 산화막의 두께는 5000Å (HPS 2.2) 이었다.⁽⁶⁾ 그리고 웨이퍼 뒷면의 산화막을 BOE를 이용하여 식각한 후 LEYBOLD 사의 UNIVEX-450 EVAPORATION SYSTEM을 사용하여 E-beam 증발법에 의하여 알루미늄을 1μm의 두께로 증착 시켰다. 다음에 오믹

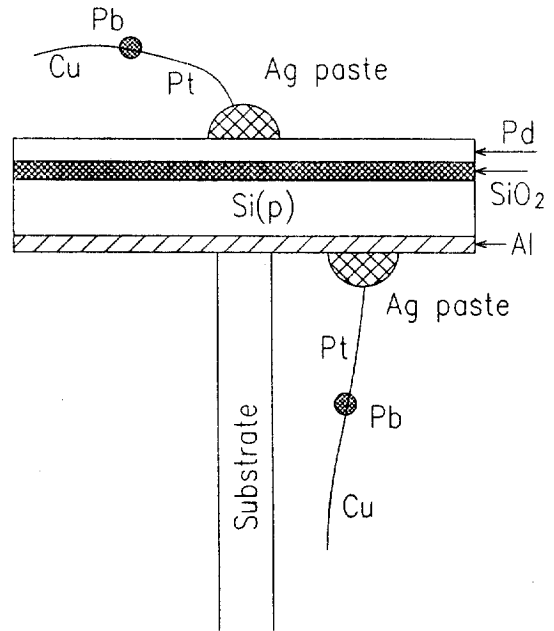


Fig. 1. A schematic view for the cross section of a Pd-MIS hydrogen sensor.

접촉을 위하여 소자를 질소 분위기에서 400°C로 10분간 열처리를 하였다. 팔라듐의 증착도 동일한 장치를 이용하여 실시 하였으며 그 두께는 100Å 이었다. 팔라듐과 실리콘 산화막과의 접촉성을 높이기 위하여 200°C에서 30분간 열처리를 한 후⁽⁷⁾, 위의 페이퍼를 1x1cm²의 크기로 잘랐다. 그리고 백금선을 소자의 양면에 은 paste로 접촉시켜 lead 선으로 이용하였다.

앞의 방법에 의하여 제작된 수소 가스 검지용 Pd-MIS소자의 가스 검지 실험은 그림 2에 도시된 것과 같이 회로를 구성한 후 다음과 같은 방법으로 행하였다.

먼저 본 연구에서 사용된 수소가스는 공기 중에 순수 수소가 1% 함유된 혼합가스를 사용하였으며, 가스의 유속 및 농도를 제어하기 위하여 MATHESSON 사의 MULTIPLE DYNA-BLENDER MODEL 8219와 MFC를 각각 사용하였으며 본 연구의 실험을 위한 가스의 유속은 200SCCM로 일정히 하

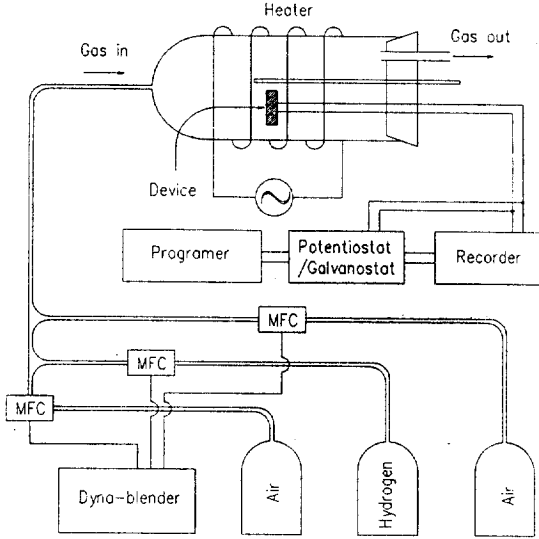


Fig. 2. The experimental apparatus for gas sensor.

였다. 그리고 정전압 및 정전류를 얻기 위하여 사용한 장치는 EG & G 사의 POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT MODEL 173이다. 전위 주사를 위하여 사용한 장치는 EG & G 사의 UNIVERSAL PROGRAMER MODEL 175이며 본 연구에서는 주사 속도를 50mV/sec로 하였다. 또한 실험 결과의 기록을 위하여 금성-하니웰의 DPR 500을 사용하였다.

소자의 전류-전압 곡선을 수소 농도의 변화에 따라 얻은 후 소자 양단에 순방향 전압을 인가하고 수소 농도에 따른 전류의 변화 및 혼합 수소가스와 공기를 교대로 흐르게 하면서 소자 전류의 변화 모양을 시간에 따라 관찰하였다. 그리고 소자의 순방향 전류를 0.5mA로 일정히 유지하면서 소자 양단 전압을 수소 농도의 변화에 따라 관찰하였다.

결과 및 고찰

본 논문에서 제작된 수소가스 검지 소자의 단면을 SEM을 이용하여 관찰한 모양을 그림 3에 나타내었다. HPS 2.1의 경우 단결정 실리콘 위에

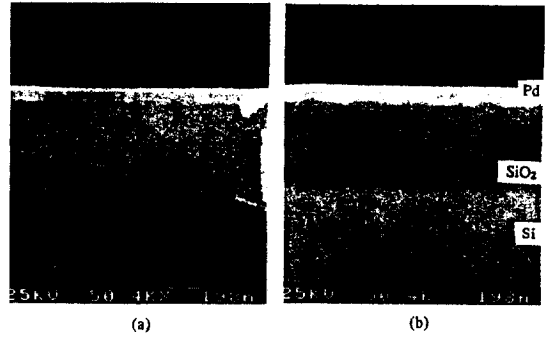
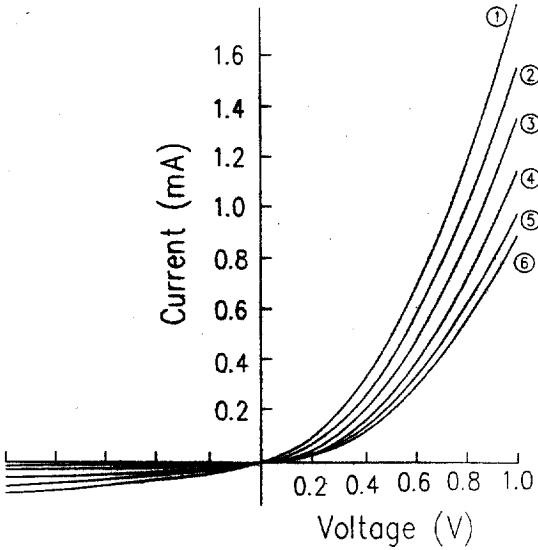


Fig. 3. The SEM photograph for the cross section of the Pd-MIS hydrogen gas sensors with various silicon dioxide thickness. The thickness of silicon dioxide film was 5000A(a) and 5000A(b).

성장된 산화막의 질이 우수하고 그 두께가 비교적 얇게 나타난 반면 HPS 2.2의 산화막 두께는 HPS 2.1에 비하여 상당히 두꺼움을 알 수 있다.

상온에서 공기 중에 함유된 수소의 농도를 변화하며 관찰한 Pd-MIS 소자의 전류-전압 곡선을 그림 4에 나타내었다. 이때 외부 전압은 음극을 팔라듐에 인가하고 양극을 실리콘에 접속한 후 50 mV/sec의 주사 속도로 변화시켰다. 이 결과는 소자의 정류 특성을 잘 나타내고 있으며 이로부터 소자의 전류-전압 특성이 실리콘 표면에서 Schottky 장벽의 높고 낮음에 관계됨을 알 수 있다. 이때 전류 흐름은 열전자 방출 기구에 따르는 것으로 알려져 있다.⁽⁸⁾ 1/4분전 (순방향 바이어스)에서 전류가 시작되는 전압은 공기 중에서 수소의 농도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 수소 농도의 증가가 실리콘 표면의 전위 장벽 (Schottky 장벽)의 높이를 높여 주기 때문이다.

그림 5에 나타낸 Pd-MIS 구조의 에너지 띠 모형에서 알 수 있는 바와 같이 (p형 반도체인 경우), 실리콘 표면에서 장벽의 높이는 실리콘의 전자 친화력에 금지대폭을 더한 값과 금속의 일함수와의 차이와 같으며 금속의 일함수가 증가하면 그 장벽의 높이는 줄어든다고 가정할 수 있으며 그



- ① : 0 ppm ② : 500 ppm ③ : 1000 ppm
- ④ : 3000 ppm ⑤ : 6000 ppm ⑥ : 10000 ppm

Fig. 4. Current vs. voltage characteristics of the Pd-MIS hydrogen gas sensor as a function of the hydrogen concentration change in air.

이유는 다음과 같다. 먼저 수소 분자가 팔라듐 표면에서 원자로 분해되어 팔라듐 내부로 확산 용해된다. 이 확산된 수소 원자는 팔라듐과 실리콘 산화막 계면에 흡착되어 쌍극자를 형성하게 되고 실리콘 표면에 음의 전하를 유기한다. 이러한 음 전하 유기는 실리콘 표면에서 다수 반송자인 홀의 공핍으로 나타나 벌크에 비해 표면의 전위를 밑으로 증가시키게 되며 이 증가된 표면 준위(전위 장벽)는 홀의 이동에 장애물 역할을 한다. 홀이 이 장벽을 넘어 소자 전류를 형성하기 위해서는 외부에서 에너지를 받아야 하며 그 전류가 흐르기 시작하는 외부 전위를 시작 전위라 한다. 그림에서 순방향 전류가 흐르기 시작하는 전위(시작전위)는 플랫폼 전위와 일치한다고 할 수 있으며 일함수의 정의로 부터 팔라듐의 일함수는 수소가 있으면 없을 때보다 감소한다. 이 감소는 p형 실리콘의 표면 장벽을 높여 주어 시작 전위를 양으로 이동(증가)시켜 전류를 감소 시킨다.

그림 6에 순방향으로 1V를 인가한 후 수소가스의 존재 여하에 따른 소자 전류의 반응 모양을 나타내었다. 이때 사용된 가스는 수소가 공기 중에 1%

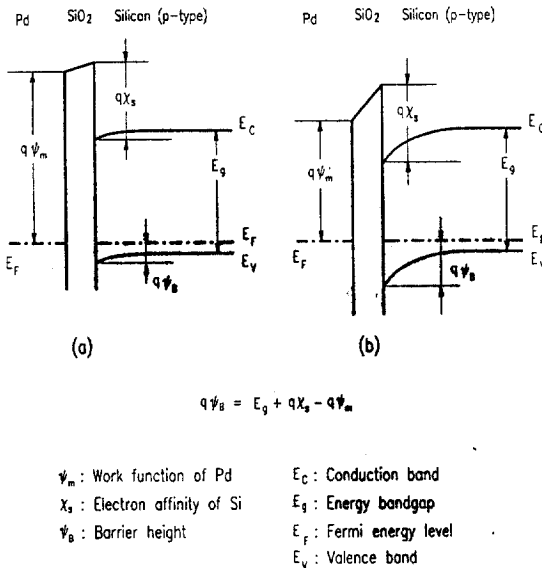


Fig. 5. The schematic energy level diagram for the Pd-MIS interface in air(a) and in hydrogen-containing air (b).

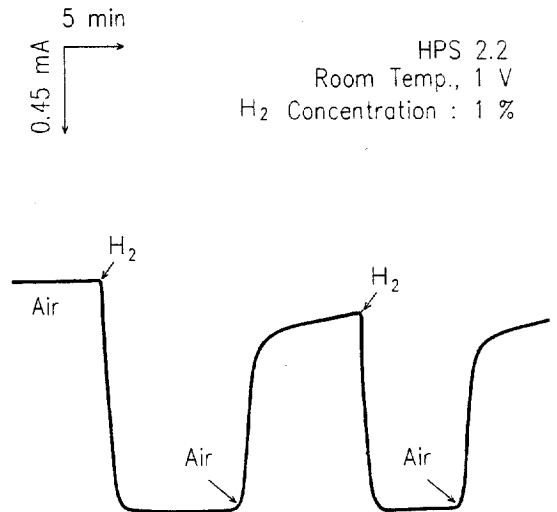


Fig. 6. Current-time behavior for the Pd-MIS hydrogen sensor at 1V forward bias with and without 1% hydrogen gas flow.

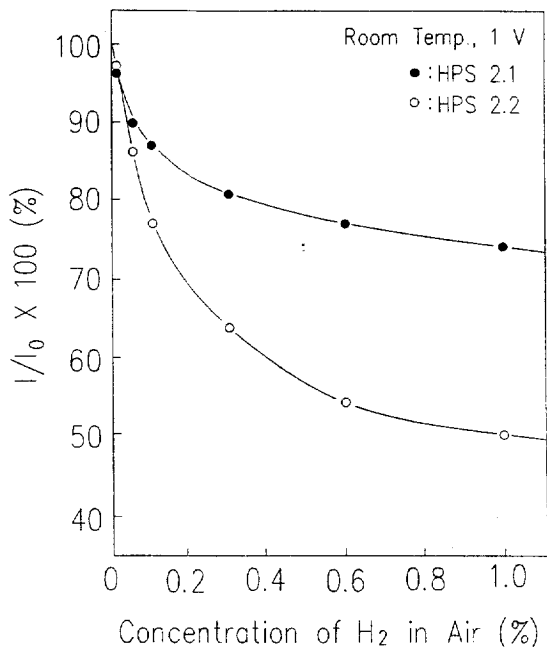


Fig. 7. Relationship between the current ratio of the Pd-MIS hydrogen sensors and the change of hydrogen concentration in air with various silicon dioxide thickness.

섞인 혼합 가스와 100% 공기를 사용하였으며 전류 곡선의 내림 (수소와의 반응 시)과 오름 (재생 시) 시간은 각각 50초와 2.5분이다. 여기서 실험은 소자를 공기로 충분히 구축한 후에 이루어졌다. 이는 팔라듐에 흡착된 수소 원자의 완전한 역확산을 위한 것이며, 이 역확산이 충분하지 않으면 팔라듐내에 수소 원자가 남아 있게 되어서, 소자 저항의 변화치나 감지 시간이 현저히 떨어지는 현상을 나타내게 된다. 또한 오름 시간이 내림 시간에 비하여 상당히 긴 이유는 농도 구배에 의한 역확산이 잘 이루어지지 않기 때문이며 이의 향상을 위한 연구는 앞으로도 지속되어야 할 것이다. 그림 4와 6으로부터 순방향으로 1V인가시 Pd-MIS 소자는 공기 중에 포함된 수소를 1%까지 정량적으로 감지할 수 있음을 알 수가 있다.

그림 7에 수소가 없을 때의 전류에 대한 수소

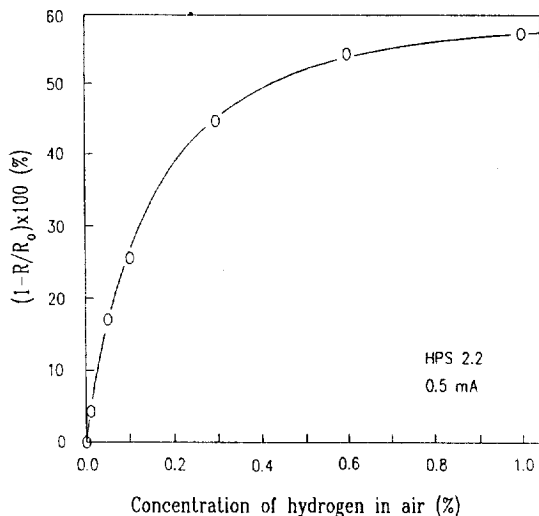


Fig. 8. Effect of hydrogen concentration change on the electrical resistivity of the Pd-MIS hydrogen gas sensor.

존재시의 전류비를 소자 양단에 순방향으로 1V를 인가한 후 수소 농도에 따라 나타내었다. 이 결과에 의하면 일정한 전압 아래서 수소의 농도가 증가하면 소자의 전류가 감소하는데 그 이유는 앞에서 언급된 것과 같이 공기중 수소 농도가 증가하면 흡착된 수소이온에 기인하는 전기 쌍극자가 팔라듐과 산화막 계면에 축적되고 그 증가된 쌍극자는 반도체 표면의 전위를 변화시켜 (반송자의 농도를 변화시키게 되므로) 소자의 전기적 저항을 증가시키기 때문이다. 실리콘 산화막의 두께가 5000Å인 HPS 2.2의 경우 이 비는 수소 농도가 증가하면 처음에는 급격히 감소하다가 0.3% 이상의 수소 농도에서는 서서히 감소하여 수소가 1% 존재하는 경우 수소가 없을 때의 전류보다 50%의 감소를 보여 주며 포화된다. 또한 실리콘 산화막의 두께 변화에 따른 전류 비는 그 두께가 두꺼울수록 더욱 감소하고 있는데 이는 실리콘 산화막의 고유 저항 때문으로 사료된다. 그림 8에 수소농도 변화에 따른 이 전기적 저항의 변화모양을 나타내었으며 수소 농도의 증가에 따라 저항이 점차 증가하다가

포화되는 모양을 볼 수 있다.

한편, 팔라듐에 수소 원자가 흡착되어 나타나는 일함수 변화치는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta V = \mu N \theta / \epsilon_0 \dots\dots\dots (1)$$

$$\theta = n / N$$

여기서 μ 는 흡착된 수소 원자의 쌍극자 모멘트 N 은 표면의 흡착 자리 밀도, θ 는 표면에서 수소 원자의 피복율, n 은 표면에 흡착된 수소 원자의 수 그리고 ϵ_0 는 자유 공간의 유전 상수이다.

Horiut 와 Toya에 의하면 팔라듐과 같은 금속의 표면에 수소가 흡착될 때 두개의 서로 다른 형태로 흡착된다고 알려져 있다.⁽²⁾ 그 첫째는 r-형 흡착으로서 이 흡착은 일함수의 증가를 일으키고, 또다른 형태인 s-형 흡착은 일함수의 감소를 초래한다. 우리의 경우, 수소 농도가 증가함에 따라 일함수의 감소가 항상 관측되었으므로 팔라듐과 실리콘 산화막 계면에서 수소의 흡착은 s-형 흡착이 지배적임을 알 수가 있다. s-형 흡착은 팔라듐 안쪽 약 0.5Å에 위치하는 불은 원자(adatom)로 대응되며, 그 표면 안에 용해된 원자로서 간주될 수 있다. 그래서 s-형 흡착은 팔라듐 표면의 바깥 조건에 아무런 영향을 받지 않는다고 결론지을 수 있다.

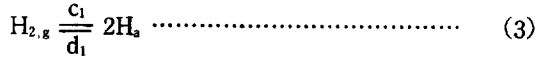
니켈에 있어서 수소의 s-형 흡착에 의한 불은 원자의 쌍극자 모멘트는 약 2×10^{-31} ASM(0.06 D)이다.⁽²⁾ 팔라듐에서의 쌍극자 모멘트가 니켈에서의 값과 같다고 가정하면 식(1)로부터 최대 전압 이동치(ΔV_{MAX})는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta V_{MAX} = \mu N \epsilon_0 = 0.38V \dots\dots\dots (2)$$

여기서 팔라듐 표면의 흡착자리 밀도가 팔라듐 표면의 원자 밀도와 같다고 가정하면, N 은 $1.67 \times 10^{19} \text{m}^{-2}$ 이다. 이러한 계산식에 의하여 구한 이론적인 값은 0.38V이며 이 값은 뒤에서 본 연구의 실험 결과인 0.8V와 비교될 것이다.

팔라듐 표면의 수소 원자 흡착에 관한 특성이

표면의 안과 밖에 관계없이 같다고 하면 정상 상태에서 안쪽 표면과 바깥 표면의 피복율이 같게 된다.⁽⁵⁾ 그리고 팔라듐 바깥 면에 수소가스가 존재하면 팔라듐 바깥 면에서 다음의 반응이 나타나게 된다.



여기서 첨자 g 는 가스 상태의 수소, a 는 흡착된 수소 원자를 각각 나타내었다. 그리고 이 반응의 속도 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = c_1 [H_{2,g}] (1-\theta)^2 - d_1 \theta^2 \dots\dots\dots (4)$$

여기서 $[H_{2,g}]$ 는 수소가스의 압력이다. 또한 θ 는 팔라듐 표면의 수소 원자 피복율로 팔라듐 표면에 흡착된 수소 원자와 팔라듐 표면의 흡착 자리의 비(n/N)로 전압 이동치와 최대 전압 이동치의 비 ($\Delta V / \Delta V_{MAX}$)와 같다. 또한 정상 상태에서 식(4)는 0이 되며 수소 농도에 따른 수소 원자의 피복율은 다음의 관계에 의존한다.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k_0 [H_{2,g}]^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 k_0 는 $(c_1/d_1)^{1/2}$ 이며, 식(5)는 팔라듐 안과 바깥 표면에 동시에 사용할 수 있다. 식(1), (2), (5)로부터 전압 이동치와 수소 농도와의 관계를 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{\Delta V} - \frac{1}{\Delta V_{MAX}} = \frac{1}{\Delta V_{MAX} k_0} \left[\frac{1}{[H_{2,g}]} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

만일 수소 이외에 다른 가스가 팔라듐 표면에 존재하면 표면에서의 반응은 식(3)과는 다르게 될 것이다. 특히 수소가 공기 분위기의 공간에

유입된다면 공기 중의 산소가 표면에서 수소와 반응하여 수산화기를 형성하므로 식 (5) 와 (6)은 다음과 같이 변화될 것이다.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left(\frac{c_1 [H_{2,g}]}{2 c_2 [O_{2,g}]} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (7)$$

$$\frac{1}{\Delta V} - \frac{1}{\Delta V_{MAX}} = \frac{1}{\Delta V_{MAX}} \left(\frac{2 c_2 [O_{2,g}]}{c_1 [H_{2,g}]} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (8)$$

여기서 c_2 는 산소와 흡착된 수소 원자가 반응하여 수산화기가 형성될 때의 속도 상수이며 $[O_{2,g}]$ 는 가스 상태의 산소 농도이다. 그러나 본 연구에서는 수소 이외의 다른 가스 (특히 산소 가스)의 영향을 무시하였으므로 실험을 통하여 얻어진 피복율과 최대이동전압은 실제보다 줄어들게 될 것이다.

소자의 순방향 전류를 0.5mA로 일정히 유지하면서 소자 양단의 전압 변화의 측정 결과를 피복율과 부분 압력과의 관계로 변환하여 그림 9에 나타냈으며, 이 결과에 의하면 피복율은 수소의 부분 압력이 증가함에 따라서 증가하였다.

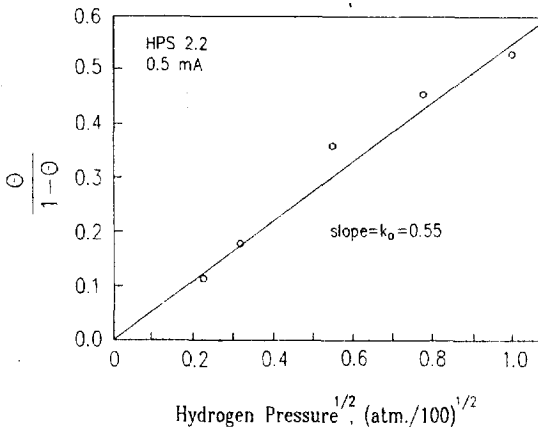


Fig. 9. Relationship between the hydrogen coverage at the palladium surface and the hydrogen concentration in air of Pd-MIS hydrogen sensor.

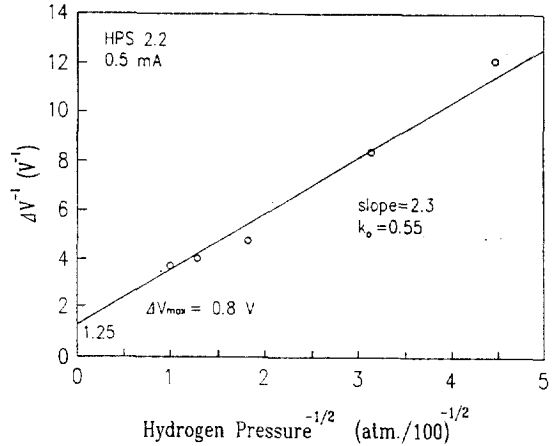


Fig.10. Relationship between the changed voltage and the hydrogen concentration in air of the Pd-MIS hydrogen sensor.

그림 10에 본 논문의 실험에서 얻어진 결과를 식 (6)에 대입하여 구한 결과를 나타내었다. 그림에서 최대 전압 이동치 ΔV_{MAX} 가 0.8V임을 알 수 있으며 이 전압 값은 수소가 100% 존재할 때의 값으로 수소가 1% 존재할 때 (0.27V)보다 약 3배정도 크다. 그리고 반응 속도 상수 k_0 는 0.55로 나타났다. 여기서, 공기중 산소의 영향은 무시하였으며 산소의 영향을 고려하면 식 (8)에 따라서 전압 이동치는 산소 농도의 제곱근에 반비례하며 일정한 수소 농도에서 전압 이동치가 감소하게 되므로, 실험에서 구한 최대이동전압 0.8V는 감소하여 (2)에서 수한 이론값 0.38V에 접근할 수 있을 것으로 사료된다. 이러한 최대 이동 전압치의 감소 원인은 팔라듐 바깥 표면에 흡착된 수소가 안쪽 표면으로 확산되어 쌍극자를 형성하기 이전에 그 표면에서 산소 분자와 반응을 하여 수산화기를 형성하게 되므로, 실제의 수소 농도에 비해 쌍극자의 농도가 줄어들기 때문으로 사료된다.

5. 결 론

수소 가스 검지를 위한 소자를 Pd-MIS(p-형)

구조로 제작하여 수소 가스에 대한 전기적 특성 변화를 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Pd-MIS 소자의 실리콘 산화막의 두께는 각각 500Å(HPS 2.1)과 5000Å(HPS2.2)로 달리하였다.
2. 순방향 전류의 시작 전위는 수소의 농도가 증가함에 따라 증가하였다.
3. 순방향으로 소자 양단에 1V를 인가하면 소자 전류는 수소 농도에 따라 지수함수 적으로 감소하였으며, 그 농도가 공기 중에서 1% 일때 HPS 2.1과 HPS2.2의 그 감소율은 각각 25%와 50%이었다.
4. 공기중 1% 수소의 감지 시간은 HPS2.2의 경우 약 50초이었으며 그 재생 시간은 2.5분으로 상대적으로 길었다.
5. 순방향 전류를 0.5mA로 할 때 HPS 2.2의 최대 전압 이동치(수소가 100%일때의 전위차)는 0.8 mV이며 이는 공기 중에 수소가 1% 포함 되었을때의 이동 전압치 0.27V 보다 약 3배가 큰 것이다.

후기:본논문은 과학 기술처에서 시행한 특정 연구개발사업의 연구결과임.

참고문헌

1. F.V.Lewis, "The Palladium Hydrogen System," Academic Press, 1967.
2. J.Horiuti and T.Toya, "Solide State Surface Science," Marcel Dekker Inc., vol. 1, 1969.
3. I.Lundstrom, M.S.Shivaraman, C.M.Svensson and L.Lundkvist, Appl. Phys. Lett., 26, 55, 1975.
4. L.Stibler and C.Svensson, Rev.Sic. Instr., 46, 1206, 1975.
5. I.Lundstrom, M.S.Shivaraman and C.M.Svensson, Appl. Phys., 46, 3876, 1975.
6. S.M.Sze, "VLSI Technology," Mc Grow Hill, 1983.
7. M.J.Rund, J. Electrochem. Soc., 122, 811, 1975.
8. S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices," JW & S, 1981.