

Pt-MIS 커패시터 소자의 수소가스 검지특성 연구

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

成英權^{*}, 李承煥^{**}, 高重赫^{***}, 李東熙[§]

(Yung Kwon Sung, Seung Hwan Yi, Jung Hyuk Koh, Dong Hee Rhie)

Abstract - The characteristics of H₂ gas detection have been investigated using the Pt-MIS capacitor composed of the LPCVD nitride on the oxide. The flat band voltage shift is measured as 0.1 V in 1,000 ppm H₂ gas ambient and to be independent of Pt catalyst thickness. It is found that the flatband voltage shift is proportional to the hydrogen concentrations. The response and recovery time of Pt-MIS capacitor are 5 mins and 25 mins respectively. The samples of 30nm thick Pt revealed much higher sensitivity than that of 150nm samples. The samples of 150nm Pt showed that the flatband voltage shift of the device is due to the formation of the dipole layer of the adsorbed hydrogen atoms at the Pt-insulator interface.

Key Words : 촉매금속(catalytic metal), MIS 커패시터 가스센서 (MIS capacitor gas sensor), 쌍극자층(dipole layer), 흡착위(adsorption site), 분극현상(polarization phenomena), 평탄밴드전압변화(flatband voltage shift), C-V곡선(C-V curve)

1. 서 론

최근 생활수준의 향상과 산업화, 정보화 사회로의 급격한 발전에 따라 전기에너지에 대한 수요가 급증하고 있으며, 이에 수반되어 전력설비의 확충이 급속히 추진되고 있다. 또한 이와 아울러 공급 전력의 품질을 제고시키기 위해 전력용 변압기의 안정적인 운영과 변압기 열화유무의 상시 감시체제에 대한 필요성도 증대되고 있는 실정이다. 전력용 변압기는 운전 중 부분방전, 섬락, 과열현상 등에 의해 H₂(부분방전, 섬락), C₂H₂(섬락), C₂H₄(변압기유 과열) 또는, CO₂, CO(변압기 절연물 과열) 등의 사고가스(key gas)가 발생하며, 따라서 변압기의 열화상태를 진단하기 위한 방안으로서 절연유에 대한 가스분석법이 오랫동안 사용되어 오고 있다[1]. 그러나 이와 같은 유증가스 분석법은 변압기로부터 절연유를 추출한 후, 실험실 내의 가스 성분 분석장치에 의해 용존가스를 분석, 변압기 열화상태를 진단하므로 실시간 열화진단이 불가능하다는 단점을 지니고 있다.

따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 최근 반도체 가스센서 등을 이용하여 절연유 내의 가스성분 중 가연성 가스인 수소나 아세틸렌을 검지함으로써 변압기 절연유의 열화상태를 현장에서 직접 진단할 수 있는 방안이 제시되고 있다. 이때 검출대상

인 수소가스는 상술한 각종 사고가스와 동시에 발생할 뿐만 아니라, 열화가 진전됨에 따라 수소 가스량이 상대적으로 증가하기 때문에 변압기 열화진단 기준정립에 중요 지표로 이용되고 있다[2].

한편, 현재 사용되고 있는 반도체형 수소센서로는 MISFET[3], ISFET[4], CHEMFET(Chemically Sensitive Field Effect Transistors)[5], SGFET(Suspended Gate Field Effect Transistors)[6]등의 트랜지스터형과 MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 커패시터형[7-10] 및 쇼트키 다이오드형[11] 등이 제안되어 있으며, 특히 MIS 커패시터형 수소센서는 트랜지스터형에 비해 구조가 간단하여 저가화가 가능하고, 촉매금속의 다양한 선택과 어레이(array)구성에 의한 가스 선택성의 개선 등이 기대되어 크게 주목받고 있다.

이와 같은 MIS 구조를 이용한 커패시터형 센서는 기본적으로 동일한 구조를 가지나 본 연구에서는 궁극적으로 센서어레이 구성을 목표로 단위소자의 치수를 1mm² 정도로 소형화시킨 센서를 개발하기 위해 필요한 공정 조건과 시작 소자의 기본적인 센서 동작을 검토해 보았다. 이를 위해 본 논문에서는 촉매금속으로 Pt를 사용하여 그 두께를 달리 한 Pt-MIS 커패시터 구조의 수소센서를 제작하고, 상온에서 가스챔버 내에 비활성 가스인 질소가스와 수소가스를 주입하여 농도 변화에 따른 소자의 수소가스 검지효과를 조사하고, 또한 피검가스 흡수 전후의 고주파 C-V특성을 측정하여 Pt-MIS 소자의 수소가스 농도에 따른 평탄밴드전압변화(flatband voltage shift)량과 가스반응에 대한 응답특성을 평가함으로써 MIS 커패시터 구조의 수소센서 개발 가능성에 대해 검토하였다.

* 正 會 員 : 高麗大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

** 正 會 員 : Univ. of Hawaii Post. doc.

*** 正 會 員 : 高麗大 大學院 電氣工學科 博士課程

§ 正 會 員 : 水原大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1998年 2月 25日

最終完了 : 1998年 12月 14日

2. 이론적 고찰

수소가스 분위기 중에 놓인 Pt-MIS 커패시터 소자는 촉매 금속인 Pt 표면에서 수소분자(H_{2g})를 흡착하게 된다. 촉매금속인 Pt에 흡착된 수소분자는 Pt의 촉매작용으로 H-H결합이 약화되어 수소원자로 분해되고(H_a), 분해된 수소원자는 빠른 속도로 촉매금속 벌크 내부로 확산하여(H_b), 그림 1에 제시한 바와 같이 촉매금속-절연체 계면에 수소원자(H_{ai})의 피복(coverage)을 통한 쌍극자층을 형성한다. 계면에서의 수소량은 분위기 가스 중의 수소 농도 및 촉매금속 표면에서의 촉매반응에 의해 정해진다. 이 반응은 다음의 식 (1)과 같이 일어나며,



여기서 c₁은 촉매금속 표면에서의 흡착반응율(adsorption rate), d₁은 탈착반응율(desorption rate)이며 H_a는 촉매금속 표면에 흡착된 수소원자를 나타낸다.

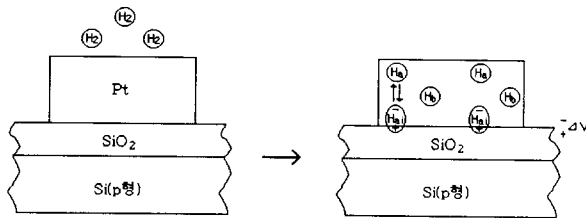
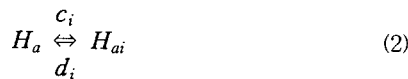


그림 1 수소원자에 의해 유기된 Pt-SiO₂계면에서의 쌍극자층

Fig. 1. Polarization layer induced by hydrogen atoms at Pt-SiO₂ interface

한편 촉매금속 표면에 흡착된 수소원자는 식 (2)의 반응을 통해 촉매금속 내부를 확산하여, 금속-절연체 계면에 수소원자가 흡착된다.



위 식 (2)에서 c_i는 표면에 흡착된 수소원자가 촉매금속을 확산하여 촉매금속-절연체 계면의 흡착위(adsorption site)에 흡착되는 흡착반응을 이고, d_i는 촉매금속-절연체 계면에서 수소원자가 탈착되는 탈착반응율이며, H_{ai}는 금속-절연체 계면에 존재하는 수소원자를 나타낸다.

한편 촉매금속-절연체 계면에서의 피복율(coverage rate : θ)을 수소분자가 촉매금속 표면에서 분해되어 촉매금속-절연체 계면에 흡착된 수소원자로 정의하고, 촉매금속 표면에서의 피복율과 촉매금속-절연체 계면에서의 피복율이 동일하다고 가정하면 식(1), (2)에 따른 반응식은 수소가스농도 P_{H2}에 대해 아래 식 (3)으로 주어진다.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = c_1 P_{H_2} (1 - \theta)^2 - d_1 \theta^2 \quad (3)$$

또한 정상상태($\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$) 조건에서는 식 (3)을 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \left(\frac{c_1}{d_1} P_{H_2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

이와 같이 수소원자가 흡착된 계면에서, 흡착된 수소원자는 쌍극자능률(dipole moment)에 의해 표면의 일함수를 변화시키게 되고 이에 따라 MIS 커패시터의 평탄밴드전압이 변화하게 된다. 이 때 일함수 변화는 다음 식으로 주어지며[12],

$$\Delta V = -pN/\epsilon_0 \quad (5)$$

여기서 p는 흡착 수소원자의 쌍극자능률, N은 흡착위(adsorption site)밀도, θ는 수소원자의 계면피복율이고 ε₀는 진공유전율이다.

N_i에 흡착된 수소원자의 쌍극자능률이 0.06 D[12] 정도임을 고려하여 Pt에 흡착된 수소원자도 동일한 정도의 쌍극자능률을 가질 것으로 가정하여 식 (5)로부터 최대 전압변이량 ΔV_{max}의 크기를 계산하면

$$\Delta V_{\max} = pN/\epsilon_0 = 0.38 V \quad (6)$$

으로 주어지며, 여기서 N은 Pt의 평균 표면원자밀도(N = 1.67 × 10¹⁹ m⁻²)이다. 이 쌍극자능률은 Pt 표면에서 절연체 방향으로 향하며, 따라서 계면의 절연체 측에 수소가 음이온이 흡착되어 금속에 영상력을 작용하는 것과 동일한 효과를 일으킨다.

이와 같은 효과는 MIS 커패시터가 수소분위기에 노출된 경우 나타나는 C-V곡선의 변이(shift)[13]효과에 의해 실험적으로 확인할 수 있다. 즉 상술한 과정에 의해 수소가스 주입 전후 촉매금속-절연체 계면에서 일어나는 전압강하 ΔV는 C-V 곡선상의 평탄밴드전압 변화(ΔV_{FB})로 나타나며, ΔV_{FB}는 피복율 θ에 비례한다. 식 (5)의 가정에 따라 ΔV_{FB} = ΔV_{max}θ 이고, 이를 식(4)에 대입하여 정리하면 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{1}{\Delta V} - \frac{1}{\Delta V_{\max}} = \frac{1}{\Delta V_{\max}} \left(\frac{d_1}{c_1 P_{H_2}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

이때 ΔV_{max}는 전술한 바와 같이 계면이 수소로 완전히 포화된 경우의 계면에 대한 전압 변화량으로서, 실험적으로는 C-V 측정결과를 통해 얻은 1/ΔV_{FB}의 가스 농도 의존성 그래프의 1/ΔV_{FB} 축 절편으로부터 산출된다.

3. 수소 가스센서의 제작 및 특성 측정

3.1 수소 가스센서의 제작

Pt-MIS 커패시터형 수소 가스센서의 제작을 위해 p형 (100), 비저항 5~10Ω-cm인 실리콘 웨이퍼를 사용하여 제작하였다. 전처리 공정으로 120℃의 H₂SO₄ : H₂O₂(4:1) 혼합용액에서 10분간 세척함으로써 웨이퍼 표면의 유기물을 제거하였으며, 상온의 10 : 1 HF 용액에 10초간 침적시켜 자연산화막을 제거하였다. 웨이퍼 세척 후 1000℃, 상압에서 건식산화법으로 45분간 웨이퍼를 산화시켜 500Å의 산화막을 성장시키고 nanospec 및 ellipsometer를 이용하여 그 두께를 측정하였다. 이 산화막 상에, 수소원자의 산화막 내로의 확산에 의한 HID(hydrogen induced drift)현상(10,11)을 억제하기 위해, LPCVD법으로 785℃, 300 mtorr에서 16분간 500 Å의 질화막을 퇴적시킨 후, 소자분리 및 가스반응 영역을 설정하기 위해 PECVD 장치를 이용하여 390℃, 9 Torr에서 TEOS 산화막을 3000 Å 두께로 퇴적시켰다. 웨이퍼 이면에 형성된 절연막은 RIE 장치로 식각하고, 붕소(boron)를 주입하여 확산(drive-in)시킨 후, Al을 5000 Å 두께로 스퍼터링하여 오믹접촉을 형성시켰다. 이어서 웨이퍼 전면의 가스반응 영역을 설정하기 위해 PR 패터닝(마스크 #1)한 후, 웨이퍼 전면의 TEOS 산화막을 7:1 BOE 용액 내에서 습식식각하여 제거하였으며, 이 때 이면의 알루미늄은 PR에 의해 보호되도록 하였다. 산화막 제거 후 DC 스퍼터링법으로 촉매금속인 Pt를 PR 패터닝이 남아있는 웨이퍼 위에 스퍼터링시간을 조절하여 30nm 및 150nm 두께로 퇴적시켰다. Pt 퇴적 후 가스반응 영역 이외의 Pt는 lift-off 방법으로 제거하여 MIS 커패시터 소자의 가스반응 활성영역을 형성시켰다. 이 때 초음파를 부가함으로써 lift-off에 의한 Pt 패터닝이 원만히 될 수 있도록 유의하였다. 또한 촉매금속과 외부 전극과의 접촉을 위해 PR 패터닝 후(마스크 #2), 스퍼터링법으로 Al을 5,000Å 두께로 퇴적시켜 전극 패드(pad)를 형성하였다. 전극부 이외의 모든 Al 부분을 lift-off 방법으로 제거한 후 웨이퍼를 단위소자크기로 절단하였다. 이와 같이 제작된 MIS 커패시터 소자는 Ag 페이스트를 이용하여 TO-8 die에 접착시킨 후, 150℃에서 1시간 동안 경화시켰다. 또한 Pt-MIS 커패시터 소자의 접촉패드 부분을 TO-8 다이(die)의 접촉 핀과 본딩함으로써 최종적인 MIS 커패시터형 수소 가스센서를 제작하였으며, 제작된 시료의 평면사진과 단면도를 그림 2에 나타내었다.

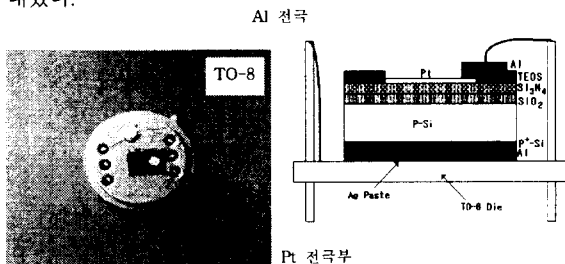


그림 2 MIS 커패시터형 수소센서의 구조
 (a) 시료소자의 외관 (b) 시료소자의 단면도
Fig. 2 Structure of the MIS capacitor type hydrogen sensor
 (a) A photo of sample device (b) cross-sectional view of sample device

3.2 특성 측정

그림 3에 Pt-MIS 커패시터형 수소센서의 가스검지특성 측정장치에 대한 블록도를 나타내었다.

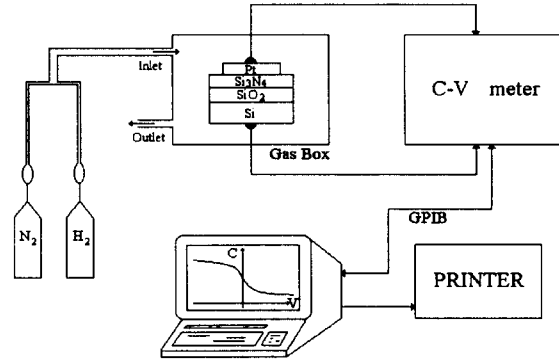


그림 3 Pt-MIS Capacitor형 수소 가스센서 특성 측정장치 블록도
Fig. 3 A block diagram of gas sensing properties measuring system for Pt-MIS capacitor type hydrogen gas sensor

시료용으로 제작한 Pt-MIS 커패시터를 가스 반응 측정용 챔버(Figaro사 제품)에 장착시킨 후, 순도 99.999%의 질소가스를 200cc/min으로 20분간 흘러 초기 안정화시켰다. 질소 분위기에서 안정화시킨 Pt-MIS 커패시터의 C-V 특성을 측정하여, 소자의 평탄밴드전압(V_{FB})을 확인한 뒤 1,000 ppm 농도의 혼합 수소가스를 가스챔버 내로 흘러주면서 V_{FB}를 측정하여 평탄밴드전압변화(ΔV_{FB}) 양상을 조사하였다.

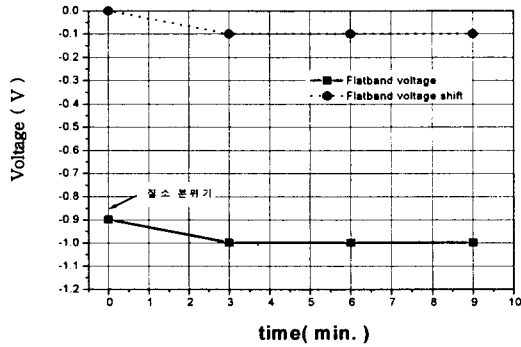
이때 ΔV_{FB}는 Kiethley사의 C-V analyzer(Model 82)로 1MHz 고주파영역에서 자동적으로 측정하였으며, 측정에 소요된 시간은 45초였다.

한편 시료 소자의 가스 농도의존성을 평가하기 위해, 가스 챔버를 질소분위기로 퍼징시킨 후 주사기를 이용하여 순도 99.99%의 수소를 30cc 단위로 가스챔버에 주입하여 1,000ppm 이상의 수소가스 농도를 설정하였다. 이 때 수소가스 농도에 따른 ΔV_{FB}의 변화양상은 수소가스 주입량을 30cc(4,000ppm, 0.5Vol.%), 60cc (8,000ppm, 1.0 Vol.%), 90cc(12,000ppm, 1.5Vol.%)로 변화시킨 후 3분 간격으로 C-V 곡선을 측정하였다.

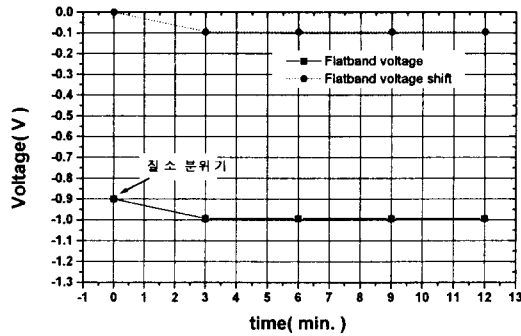
또한 측정된 C-V 특성 곡선으로부터 수소가스에 대한 소자의 응답특성과 주입된 수소 가스농도에 따른 평탄밴드전압변화, 각 Pt 두께에 대한 수소가스의 반응성을 구하였다. 이 때 평탄밴드전압변화량(ΔV_{FB})은 초기 질소 가스분위기에서 안정화된 경우의 C-V 곡선과 각각의 시간, 농도, 두께에 대한 C-V 곡선을 비교하여 구하며, 본 실험에서는 그림 3의 측정시스템 중 C-V analyzer에서 자동적으로 연산처리되어 각 조건에서의 평탄밴드전압이 직접 표시되므로 이들 값으로부터 그 변화치를 구하였다.

4. 결과 및 검토

그림 4는 Pt의 두께를 30nm 및 150nm로 한 시료에 1000ppm 농도의 수소가스를 200cc/min로 흘려준 경우, C-V 곡선으로부터 구한 평탄밴드전압의 응답시간을 나타낸 것이다. V_{FB} 변화가 포화상태의 90%에 도달하는데 소요되는 시간을 응답시간으로 규정하면, 그림에서 알 수 있듯이 응답시간은 약 3분 이하이고, 이 때 평탄밴드전압의 변화(ΔV_{FB})는 0.1 (V)로 측정되었다.



(a)

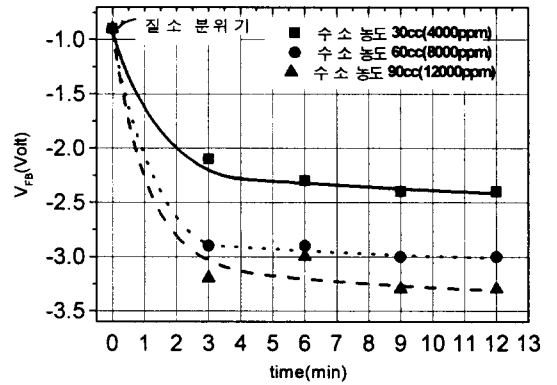


(b)

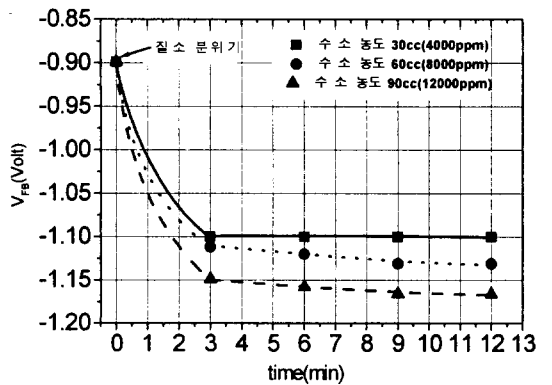
그림 4 1000ppm 수소농도에 대한 평탄밴드전압의 시간변화
(a) Pt 두께 30nm, (b) Pt 두께 150nm
Fig. 4 Change of flat band voltage with time after 1000ppm hydrogen injection (a) 30nm thickness of Pt, (b) 150nm thickness of Pt

또한 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 촉매금속인 Pt의 두께는 응답시간에 영향을 주지 않으며, ΔV_{FB} 도 상이한 Pt 두께에 대해 동일한 값을 나타내었다.

한편 그림 5에는 동일한 시료 소자에 대해 수소가스 농도를 파라미터로 한 V_{FB} 의 응답시간특성을 나타내었다. 즉 수소가스 주입량을 30cc(4,000ppm, 0.5Vol.%), 60cc(8,000ppm, 1.0Vol.%), 90cc(12,000ppm, 1.5Vol.%)로 변화시킨 경우의 소자 응답특성을 나타내고 있다.



(a)



(b)

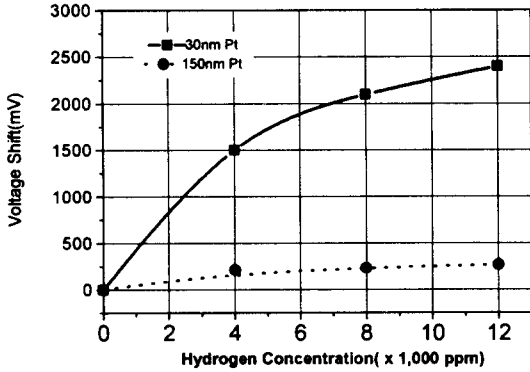
그림 5 수소 가스농도를 파라미터로 한 V_{FB} 의 응답시간특성
(a) Pt 두께 30 nm, (b) Pt 두께 150 nm
Fig. 5 Response time of flat band voltage with the various hydrogen gas concentration (a) 30nm thickness of Pt, (b) 150nm thickness of Pt

그림 5에서 Pt두께가 30nm 및 150nm인 Pt-MIS 커패시터의 수소가스에 대한 응답시간이 3-5 분 정도임을 알 수 있다. 이것은 발열체를 내장한 상용 금속산화물계 세라믹 가스센서의 응답시간이 20-60초 정도[Figaro KE-series Oxygen Sensor]이고 초기 활성화(initial activation) 시간이 1-2분 정도인 것에 비교하면 그 응답시간은 3-10배 정도이나 세라믹 가스센서의 경우와는 달리 초기 활성화시간이 불필요하다는 점이 있어, 본 연구에서 제작된 Pt-MIS 커패시터형 수소가스센서가 부가적인 발열체를 부착하지 않고도 실온에서 수소가스 검지용으로 적용할 수 있는 가능성을 나타낸다.

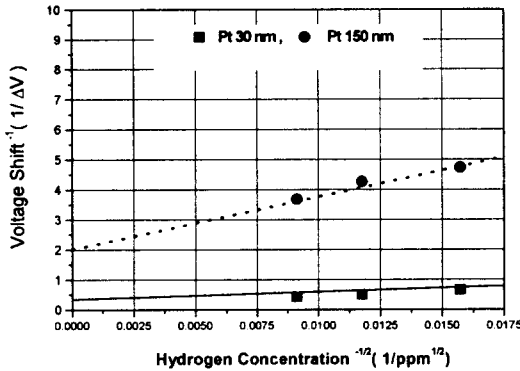
한편 Pt의 두께가 30nm인 경우, 수소가스 농도의 변화에 따른 평탄밴드전압변화는 각각 1,499mV, 2,098mV, 2,397mV로, 150nm인 경우에는 각각 211mV, 232mV, 267mV로 측정되었다. 이 결과를 200nm 정도의 두께를 갖는 Pd-MOS 구조에 대한 연구 결과와 비교해 보면[10], Pt의 두께가 150nm인 경우에는 유사한 값을 가지는 반면 30nm 두께의 경우에는 전기 연구결과에서의 대기압 분위기로 측정된 값(약 1.25V)보다도 훨씬 크

계 주어짐을 알 수 있다.

그림 6 a)는 전술한 수소가스 농도에 따른 평탄밴드전압변화(ΔV_{FB})를 나타내고 있다. 이로부터 수소가스농도에 대한 평탄밴드전압변화(ΔV_{FB})는 비선형적인 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그림 6 b)에는 향후 수소센서 설계용 해석 프로그램 개발을 위한 소자의 특성치를 확보하기 위해, 평탄전압변화량의 수소가스 농도에 대한 의존성을 2절 (7)식의 $1/\Delta V_{FB} - (1/P_{H_2})^{1/2}$ 간의 관계로 나타내었다.



(a)



(b)

그림 6 Pt 두께를 파라미터로 한 평탄밴드전압변화량의 수소농도 의존성

a) $\Delta V_{FB}-P_{H_2}$ 특성 b) $1/\Delta V_{FB}-(1/P_{H_2})^{1/2}$ 특성

Fig. 6 Hydrogen gas concentration dependency of flat band voltage shift with the parameter of catalytic metal thickness.

a) $\Delta V_{FB}-P_{H_2}$ relationship b) $1/\Delta V_{FB}-(1/P_{H_2})^{1/2}$ relationship

그림 6 b)에 의하면 Pt의 두께가 150nm인 경우에는 $1/\Delta V$ -축의 절편으로부터 ΔV_{max} 의 값이 약 0.5V로 주어짐을 알 수 있다. 이는 전기 (6)식에서 N_i 에 대해 계산된 값과 거의 근사한 수준으로서 기본적으로 흡착 수소원자의 쌍극자 능력에

의해 Pt-MIS 소자의 평탄밴드전압이 수소분압의 평방근에 의존하는 (7)식의 관계와 잘 부합함을 알 수 있다.

반면에 Pt의 두께가 30nm인 경우에는 ΔV_{max} 의 값이 약 3V 정도로 주어져 Pt 두께가 150nm인 경우에 비해 현저한 차이를 나타내고 있다. 이와 같은 효과는 본 실험 결과만으로는 그 원인을 명확히 규명하기 어려운 문제이나, Pt의 두께가 10nm 정도 이하인 극박막 구조의 경우 다음과 같은 효과가 있음이 알려져 있다.

불연속적인 박막에서는 계면 쌍극자층 만이 아니라 전계효과구조(field-effect structure)의 전기적성질에 변화를 초래하는 몇가지 분극현상이 있으며, 섬구조금속(metal island)은 절연체보다 훨씬 얇기 때문에 섬구조금속 간의 절연체 상부 및 금속 표면 상에서의 분극현상은 반도체 표면과 용량적으로 결합하게 된다. 이는 표유용량(stray capacitance) C_s 가 절연체용량 C_i 보다 충분히 크을 나타낸다. 금속막의 균열(crack) 밀도가 높은 경우에는 이와 같은 용량결합(capacitive coupling) 기구가 유효한 것으로 알려져 있으며, 예로 Pt의 경우 Pt 두께가 60nm에서 암모니아 감도가 현저히 감소하여 90nm 정도에서 소멸된다고 알려져 있다[14].

이와 같이 분극현상에 기인하는 전기적특성에서의 전압변이(voltage shift)는 금속막의 구조에 의존하는 '결합계수(coupling coefficient)' g 의 가중함으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta V = g_i \Delta V_i + g_s \Delta V_s + g_a \Delta V_a$$

여기서 ΔV_i 는 금속-절연체 계면에서의 전압변이량, ΔV_s 는 금속 표면에서의 전압변이량, ΔV_a 는 절연체 표면에서의 전압변이량을 나타낸다. ΔV 에 대한 이들 각 성분의 상이한 기여 정도는 아직 알려져 있지 않으며, 현재 이 모델에 대한 해명은 가스 감응성 전계효과소자에 대한 과학적 과제에 되어 있다.

본 실험에서의 30nm 두께의 Pt이 상기 섬구조모델과 동일한 기구에 의해 ΔV 의 값이 증가하는 것으로 판단하기에는 다소 무리가 있을 것으로 생각되나 이에 대해서는 향후 감도의 막두께의존성에 관한 상세한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

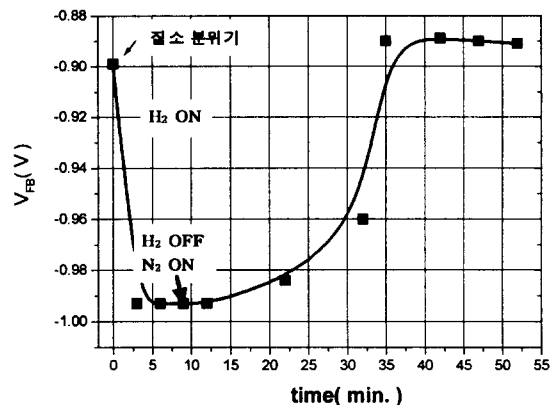


그림 7 Pt-MIS 커패시터형 수소센서의 회복시간 특성(Pt : 150 nm)

Fig. 7. The recovery time of Pt-MIS capacitor type hydrogen gas sensor(Pt : 150 nm)

한편 그림 7에는 Pt(150 nm)-MIS 커패시터형 수소 가스센서의 회복시간 특성을 도시하고 있다. 초기 질소가스 분위기에서 평탄밴드전압은 -0.899(V) 였고, 1000ppm 농도의 수소가스 분

위기에서 ΔV_{FB} 는 0.1 (V)를 나타내었다. 수소가스 분위기에서 질소가스 분위기로 환원시킨 후 초기 질소가스 상태에서 측정된 평탄밴드 전압의 90 %까지 도달하는데 소요되는 시간을 소자의 회복시간이라 하면, 그림 7에 도시된 바와 같이 시료 소자의 회복시간은 25분 정도로 주어졌다. 따라서 본 연구에서 제작한 Pt-MIS 커패시터형 수소가스센서의 응답시간은 3-5분, 회복시간은 25분 정도임을 알 수 있는데, 회복시간이 상대적으로 긴 것은 상온에서 Pt과 질화막 계면에 흡착된 수소원자가 초기상태로 도달하기 위한 역반응(식 (1), (2))이 매우 느리게 진행되기 때문으로 생각된다. 본 실험결과에 의하면, 이 정도의 회복시간을 가지는 소자를 바로 실용화하기에는 어려움이 있을 것으로 판단되며, 이를 보완하기 위해서는 발열체를 내장한 구조로 개선할 필요가 있다고 사료된다.

5. 결 론

촉매금속의 두께를 파라미터로 Pt-MIS 커패시터형 수소 가스센서를 제작하여, 응답시간 및 회복시간특성, 수소가스 농도의존성 및 Pt 두께에 따른 수소가스 검지특성을 C-V 특성에서의 평탄밴드전압변화를 통해 살펴보았다. 제작한 수소가스 센서의 응답시간은 5 분 이내로 주어졌고, Pt의 두께가 얇은 경우 평탄밴드전압이 크게 변화하였으나, 촉매금속의 두께가 응답시간에는 별 영향을 미치지 않았다. 한편 수소가스 농도에 따른 Pt-MIS 커패시터의 $1/\Delta V_{FB}$ 대 $(1/P_{H_2})^{1/2}$ 특성이 선형적인 관계가 성립함을 확인할 수 있었으며, 따라서 수소센서로서의 응용이 가능함을 확인할 수 있었다. 그러나 응답시간이 3-5분 정도이고 회복시간이 25분 정도로 길게 나타나 본 연구에서와 같이 상온 조건에서 수소센서로 적용하기에는 무리가 있을 것으로 생각되며, 향후 발열체를 내장한 구조로 하여 응답시간 및 회복시간의 개선을 위한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

또한 Pt의 두께가 150nm인 경우에는 기존의 연구결과와 동등한 검지특성을 나타내었으나 Pt 두께가 30nm인 경우, 감도 즉 수소가스 농도변화에 대한 ΔV_{FB} 의 값이 현저히 증가하는 효과는 금속-절연체 계면에서 나타나는 수소원자의 쌍극자층만에 의한 효과로는 해석이 곤란하며 이에 대해서는 앞으로 Pt의 두께의존성에 관한 상세한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 연구비 지원(기초전력 공학공동연구소 96-중-06)에 의해 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

[1] 電氣協同研究會, “油中ガス分析による油入機器補修管理”, 電氣協同研究, 第36卷 第1號, 1979
 [2] 日本ガス協會, “變壓器 油中水素檢出裝置”, 가스協會誌, 第44卷 第10號, pp.46-49, 1991
 [3] Y.S.Choi, K.Takahashi, T.Matsuo, “No blister formation Pd/Pt double metal gate MISFET hydrogen sensors”,

IEEE Electron Devices Lett., EDL-5, pp.14-15, 1984

[4] T.Matsuo, M.Esashi, “Methods of ISFET fabrication”, Sensors and Actuators, Vol.1, pp.77-96, 1981
 [5] F.Winquist, I.Lundstroem, B.Danielsson, “Determination of creatine by an ammonia sensitive semiconductor structure and immobilized enzymes”, Anal. Chem., 58, pp.145-148, 1986
 [6] P.Topart et al., “Influence of the gate insulator on gas measurements with suspended gate FET's”, IEEE, pp.991-993, 1991
 [7] M. Armgarth et al., “Palladium and platinum gate metal-oxide semiconductor capacitors in hydrogen and oxygen mixture”, Applied Physics Letters, vol. 41, no.7, pp.654~655, 1982
 [8] A. Spetz et al., “Hydrogen and ammonia response of metal-silicon dioxide-silicon structures with thin platinum gates”, J.Applied.Phys., vol.64, no.3, pp.1274~1283, 1988
 [9] M.C. Steele et al., “Hydrogen-sensitive palladium gate MOS capacitors”, J. Applied. Phys., vol. 47, no. 6, pp.2537~2538, 1976
 [10] T.L.Poteat et al., “Transition Metal-Gate MOS Gaseous Detectors” IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-29, no. 1, pp.123~129, 1982
 [11] D'Amico et al., “Pd/a-Si:H metal-insulator-semiconductor Schottky barrier diode for hydrogen detection”, Appl.Phys.Lett., 42, pp.964-965, 1983
 [12] J.Horiuti, T.Toya, in Solid State Surface Science, edited by M.Green, Vol.1, Marcel Dekker, N.Y., 1969
 [13] M. Kuhn et al., “A Quasi-Static Technique for MOS C-V and Surface State Measurements”, Solid-State Electronics, Pergamon Press, vol.13, pp.873~885, 1970
 [14] A.Spez et al., “Hydrogen and ammonia response of metal-silicon dioxide-silicon structures with thin platinum gates”, J.Applied.Phys., vol.64, no.3, pp.1274~1283, 1988

저 자 소 개



성 영 권(成英權)

1932년 12월 14일 생. 1964년 대판대학 전기공학과 졸업(공학), 1966~1967년 한양대 전기공학과 부교수, 1967~현재 고려대학교 전기공학과 교수



이 승 환(李承煥)

1965년 10월 4일 생. 1988년 고려대 전기공학과 졸업, 1990년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사), 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사), 1993년 만도기계 중앙연구소 입사, 1998년 9월~현재 Univ. of Hawaii. Postdoctoral Research Fellow.



고 중 혁(高重赫)

1969년 10월 23일 생. 1993년 중앙대 전기공학과 졸업. 1997년 KAIST 졸업(석사), 1997~현재. 고려대학교 전기공학과 박사과정



이 동 희(李東熙)

1956년 1월 29일 생. 1978년 고려대 전기공학과 졸, 1980년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사), 1990년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사), 1992년 ~ 현재 수원대학교 전기공학과 부교수