

D.C. 전압 인가에 의한 Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터의 산소흡착/탈착 반응

이재홍 · 이주현 · 김창교
순천향대학교 전기·전자공학부

Oxygen Adsorption/Desorption Reaction of Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al Capacitor

Jae Hong Lee, Joo Hun Lee and Chang Kyo Kim
Department of Electrical Engineering, Soonchunhyang University

Abstract - A gaseous oxygen detector has been developed in a configuration of Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al with highly resistive SnO_x layer as the oxygen adsorptive element. In this paper, we present the characteristics of the device in response to oxygen adsorption/desorption under applied d.c. bias. Experimental results showed that the oxygen adsorptive response by the device was reduced significantly under a positive gate bias, for all experimental regions of O₂ partial pressure. On the other hand, the application of a negative gate bias increased the device's adsorptive response of oxygen. A device model concerning this electroadsorption/desorption behavior of the device is provided.

1. 서 론

Lundstrom[1,2]에 의하여 H₂가스를 감지할 수 있는 Pd-MOS (Pd-gate metal-oxide-semiconductor)디바이스가 첫 번째로 보고된 이래로, 쇼트키 베리어 다이오드, MOS(Metal-Oxide-Semiconductor)캐패시터와 MISFET(Metal-Insulator-Semiconductor-Field-Effect-Transistor)를 기본 구조로 하는 고체가스센서에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[3-5]. 이러한 디바이스에 대하여 가스의 흡착시에 발생하는 I-V특성의 변화, 평탄 밴드 전압의 변화, 또는 문턱 전압의 변화를 이용하여 가스를 감지한다. 이러한 디바이스에서 수소와 탄화수소, 알코올 등과 같은 가스들을 감지하기 위하여 Pd, Pt, Rh 등과 같은 귀금속을 이용한 촉매 금속 게이트를 사용하는 구조에 많은 연구가 집중되고 있다. 일반적으로 이러한 디바이스의 감지 구조는 귀금속으로 이루어진 촉매 금속위에서 수소 분자의 수소 원자로의 분해가 이루어지고 이어서 수소 원자가 확산되어서 금속 게이트와 절연층 사이에 위치하게 되고 여기에서 수소 원자에 의한 쌍극자 이중층 (dipole

double layer)이 형성된다. 이 쌍극자 이중층이 게이트 금속의 일함수의 변화를 일으키고 이것이 디바이스의 출력에 변화를 일으키게 된다. 본 논문에서는 Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al구조를 가진 MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 캐패시터의 O₂가스 감지 특성 및 D.C. 전압 인가에 의한 O₂ 가스의 흡착 및 탈착 효과를 조사하고 이것을 해석하기 위한 에너지 밴드 모델을 제시하였다.

2. 실험

가스 감지가 가능한 Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터는 <100>방향의 p형 실리콘 위에 제작되었다. 50Å 두께의 SiO₂막을 실리콘 웨이퍼 위에 형성하였고 그위에 400Å 두께의 Si₃N₄막을 표준 실리콘 공정에 의하여 형성하였다. Si₃N₄막위에 800Å 두께의 Sn을 진공 증착한 후에 400°C에서 1시간 동안 산화 시켜서 SnO_x막을 형성하였다. 실리콘 뒷면의 음성 접촉은 1µm 두께의 Al을 진공증착시킨 후에 Ar분위기에서 10분동안 400°C에서 열처리하였다. 마지막으로 SnO_x막위에 두께가 400Å 이고 지름이 1mm인 촉매 전극을 형성하였다.

디바이스의 가스 감지 특성은 진공 챔버에서 시행하였다. 디바이스의 동작온도는 ±1°C내에서 조절이 가능하였다. 감지 가스는 밸브를 통하여 주입하였다. 디바이스의 정상상태 C-V 곡선은 Princeton 410 C-V Plotter를 이용하여 1MHz 주파수에서 측정하였다. 10⁻²torr 의 진공상태에서 기준 C-V곡선을 얻었다. 가스 주입후에 평탄전압의 이동 (ΔV_b)를 얻기 위해서 가스 주입후 30분이 지난 후에 C-V 곡선을 측정하였다. 이는 디바이스가 충분히 가스와 반응하기 위한 시간을 주기 위해서이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SnO_x 표면 형상

Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터에서 촉매 및 가스 흡착층의 역할을 하는 SnO_x 층의 표면 형상은 디바이스의 가스 감지도에 매우 중요한 역할을 한다. 이 SnO_x 층은 Sn을 진공 증착 시킨 후에 400°C에서 1 시간 동안 80%의 Ar 가스와 20%의 O₂ 가스를 흘려 주면서 열산화 시켰다. 이 때의 SEM (Scanning Electron Microcopy) 사진으로부터 얻은 SnO_x 표면 형상 구조가 그림 1에 나타나 있다. 그림 1로 부터 SnO_x의 표면이 원주형 구조 (columnar structure)를 갖고 있음을 알 수 있다. 원주형 구조에서는 표면적이 연속형 구조 (continuous type)에 비하여 상대적으로 넓기 때문에 가스와 반응 면적을 크게 하여서 가스 감지도를 증가 시키게 된다.



그림 1. SnO_x 표면의 SEM 사진

3.2 O₂ 가스 감지 특성

그림 2는 O₂가스 감지시 C-V특성 곡선을 나타낸다. 이 그림에서 디바이스가 10⁻² torr의 진공상태와 10 torr O₂ 분위기에서 얻은 C-V곡선을 보여주고 있다. 그림으로부터 10 torr O₂ 분위기에서 그린 곡선은 10⁻² torr 진공 상태에서 그린 곡선에 대하여 평탄전압(V_{fb})이 오른쪽으로 이동하였음을 나타낸다. 이러한 평탄 전압의 이동에 관한 설명을 하기 위하여 다음과 같은 디바이스 감지 모델을 도입하였다.

디바이스 감지 모델은 Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터에서 Pd와 SnO_x사이의 계면에서 화학적으로 흡착된 산소이온의 변화를 기초로 한 전기쌍극자 (electric dipole) 층의 농도 변화에 기초하고 있다. Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터에 있는 SnO_x는 전자 도너로서 역할을 하는 과도 금속 이온 (excess metal ion) 또는 산소 결핍 (oxygen vacancy)에 의한 n형 반도체로 알려져 있다[6]. O₂ 가스 흡착 과정 동안에 산소 분자는 촉매 금속인 Pd 표면에서 산소 원자로 분해되고 Pd-SnO_x 계면으로 확산되어 간다. Pd-SnO_x 계면에 위치하게 된 산소 원자는 SnO_x 산화물 반도체의 전도 대역 (conduction band)으로부터 전자를 공급 받아서 화학적으로 흡착된 O 이온이 된다. 그래서 쌍극자

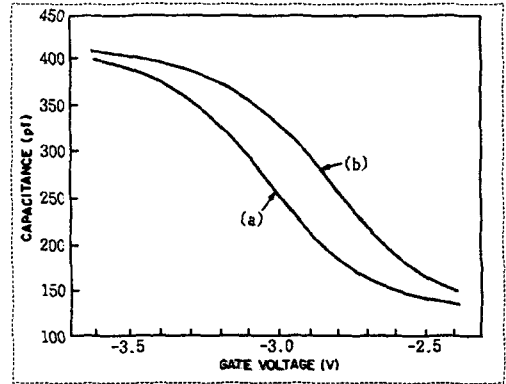


그림 2. 산소 분위기 (직선)와 산소 결핍 분위기 (점선)를 보여주는 Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터의 에너지 밴드 다이어그램

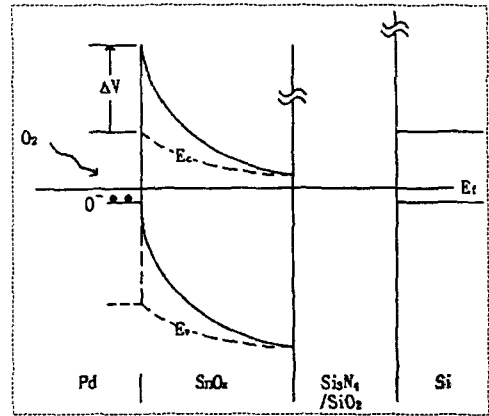


그림 3. 10⁻² torr 진공 및 10 torr O₂분위기에서의 Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터의 C-V 곡선

이중층이 Pd-SnO_x 계면에 형성된다. 이 Pd-SnO_x 계면에서 공간 전하 영역으로서 역할을 하는 SnO_x 층에 양이온이 존재하고 다른 쪽에 음전하로 이루어진 표면상태 (surface state)로서 O⁻ 이온이 존재함으로써 쌍극자 이중층을 형성한다. 그림 3에 있는 에너지 밴드에 표시되어 있는 대로 디바이스가 O₂가스에 노출되었을 때 O₂ 가스의 화학적 흡착에 따른 계면에서의 쌍극자 이중층을 통한 전압의 변화 (ΔV)는 C-V 곡선의 평탄전압을 양(+)방향 쪽으로 이동하게 한다. 그래서 O₂가스의 양을 C-V 곡선에서 평탄 전압의 이동(ΔV_{fb})으로 나타낼 수 있다. 이것은 Chang[7]에 의하여 보고 된 대로 EPR (electron paramagnetic resonance) 실험에 의하여 O₂가 SnO₂ 표면에 흡착시 음이온으로 흡착된다는 것과 일치하고 있다.

3.3 적류 전압 인가시의 가스 흡착 및 탈착 반응

Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 구조와 Pd-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 구조를 갖는 디바이스가 적류 전압 인가시 O₂ 가스의 흡착 및 탈착 효과를 조사하기 위하여 사용되었다.

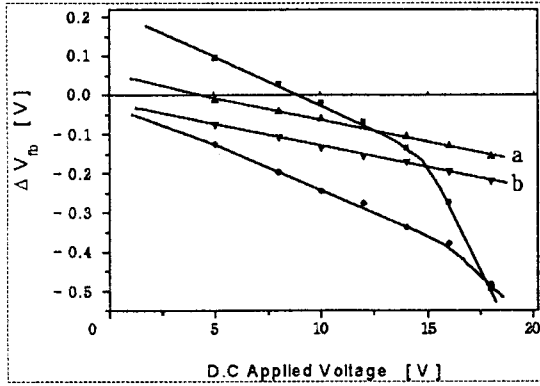


그림 4. Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터와 Pd-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터의 70°C에서 10⁻² torr 진공과 10 torr O₂분위기에서의 D.C. 전압 인가에 의한 ΔV_{th}

- : Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터, 10⁻² torr 진공 분위기
- : Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터, 10 torr O₂ 분위기
- ▼ : Pd-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터, 10⁻² torr 진공 분위기
- ▲ : Pd-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터, 10 torr O₂ 분위기

여기에서 Pd-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 구조를 갖는 디바이스는 가스 흡착층으로 사용되는 SnO_x층이 없다. 이것은 SnO_x층의 역할을 조사하기 위해서이다. 이러한 두가지 구조를 갖는 디바이스에 여러가지 게이트 전압을 1시간 동안 인가했을 경우에 10⁻² torr의 진공 상태와 10 torr O₂ 분위기에서의 ΔV_{th}가 그림 4에 보여져 있다. 양성(+) 게이트 전압을 가해 주었을 경우에 평탄전압의 이동이 전통적인 MNOS 디바이스에서 산화물층 내에서 negative mobile ion drift와 polarization에 의해서 음(-) 방향으로 이동하는 것과 같은 결과를 보여주고 있다. 그림 4에서 직선 a와 b는 10⁻² torr의 진공과 10 torr O₂ 분위기에서 Pd-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 디바이스에 대하여 양성(+) 게이트 전압을 가해 주었을 때의 결과를 보여주고 있다. 그림 4로부터 10⁻² torr 진공과 10 torr O₂ 분위기에서의 같은 크기의 평탄 전압의 이동이 이루어졌음을 보여주고 있다. 그러나 Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 디바이스에 대해서

는 다른 특성을 보여주고 있다. 10⁻² torr진공에서와 10 torr O₂ 분위기에서 낮은 게이트 전압이 가해질 경우에는 ΔV_{th}가 거의 같지만 높은 게이트 전압이 가해질 경우에는 진공 조건에서 보다 10 torr O₂분위기에서의 ΔV_{th}가 훨씬 크다는 것을 보여주고 있다. 게이트 전압의 크기가 더욱 증가할 경우에는 두 개의 곡선이 만나는 것을 보여주고 있다. 이것은 상당한 크기의 양성(+) 게이트 전압을 가해 주었을 경우에는 디바이스에 흡착되어 있는 O₂가 탈착되는 현상을 나타낸다. 즉, ΔV_{th}는 디바이스에 흡착되어 있는 O₂의 양에 의하여 결정되는 것을 보여주고 있다.

그림 5는 디바이스에 의한 O₂의 흡착과 탈착이 인가된 게이트 전압에 의하여 영향을 받는다는 것을 보여주고 있다. 그림 5로부터 디바이스에 O₂의 흡착에 의해서 일어나는 ΔV_{th}가 O₂ 분위기에서 양성 게이트 전압을 인가했을 때 현저하게 감소하는 것을 보여주고 있다. 게이트 전압이 +18V일 때 O₂ 흡착에 의한 ΔV_{th}가 거의 영인 것을 보여준다. 이것은 +18V의 전압에서 O₂의 흡착이 거의 억제되고 있다는 것을 말해준다. 반대로 음성(-) 게이트 전압이 가해졌을 경우에는 O₂의 흡착을 증가시켜서 ΔV_{th}를 증가시킨다. 그러나 이러한 효과는 양성(+) 게이트 전압을 가해 줄 경우에 비하여 효과가 적은 것으로 나타난다.

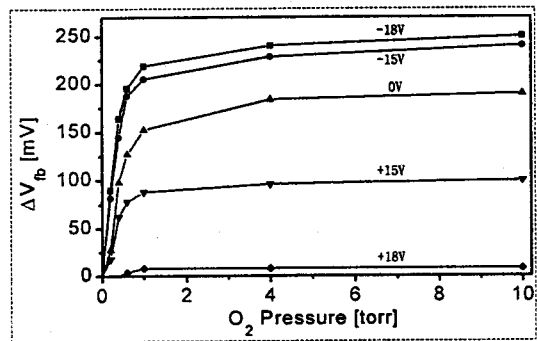


그림 5. 여러개의 D.C. 전압이 인가되었을 때 O₂ 압력 변화의 함수로서의 ΔV_{th}

게이트 전압 인가시에 가스의 흡착 및 탈착에 관한 디바이스 모델은 디바이스의 Pd와 SnO_x 사이에 화학적으로 흡착된 산소 이온의 변화에 따라서 쌍극자 이중층의 농도가 변화한다는 것에 기초하고 있다. 음성(-) 전압이 Pd 게이트에 인가되었을 경우에 SnO_x의 에너지 밴드가 위쪽으로 휘게 된다. 이 경우에 SnO_x의 전도대역에 있는 전자가 Pd와 SnO_x 사이의 계면으로 이동하게 된다. 이렇게 이동된 전자는 O₂의 흡착을 향상시

키게 된다. 그래서 Pd와 SnO_x 사이의 계면에 쌍극자 이중층의 농도 변화에 의한 전압의 변화가 양성(+) 방향으로 평탄 전압의 이동을 일으키게 된다. 양성(+) 게이트 전압을 인가했을 경우에 에너지 밴드는 아래쪽으로 휘게 된다. 그림 6(b)에서 처럼 이 경우에 산소 gas와 화학적으로 흡착되어 있어서 Pd-SnO_x 사이의 계면에 존재하고 있는 전자가 SnO_x의 전도 대역으로 이동하게 된다. 그러므로 양성(+) 전압이 게이트에 인가되었을 때에는 디바이스에 의한 O₂ gas의 흡착을 억제할 수 있게 된다.

가스 감지 가능한 Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터에 전압 인가시, O₂ gas의 흡착과 탈착에 관한 효과가 조사되었다. 상당히 큰 양성(+) 게이트 전압을 인가하였을 경우에 SnO_x의 에너지 밴드가 아래쪽 방향으로 휘게 되어서 디바이스에 의한 O₂ gas의 탈착이 일어나고 O₂ gas의 흡착이 억제되었다. 즉, Pd-SnO_x 계면에서 O⁻ 이온을 형성하기 위하여 필요한 전자의 수를 제한함으로써 O₂의 흡착을 억제하게 된다. 역으로 음성(-) 게이트 전압을 인가하였을 경우에는 에너지 밴드가 위쪽으로 휘게 되어 Pd-SnO_x 계면에 전자를 주입 함으로서 O₂ gas의 흡착을 향상시키게 된다.

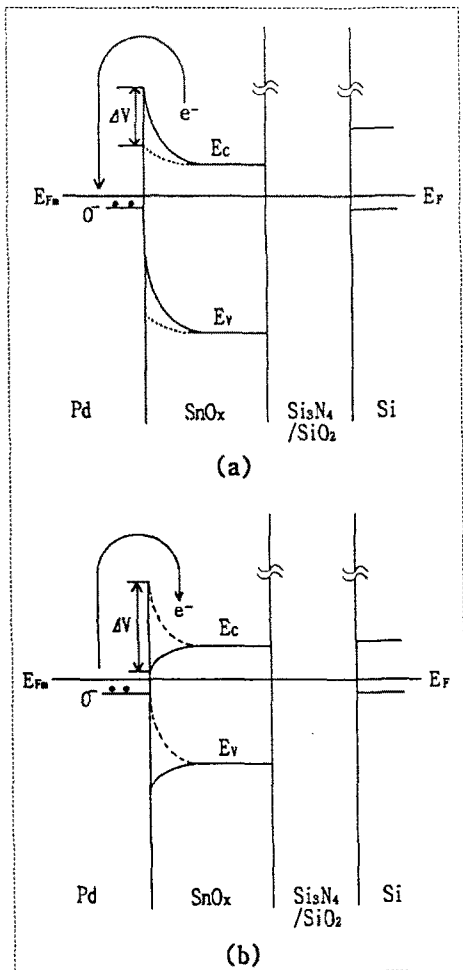


그림 6. Pd-SnO_x-Si₃N₄-SiO₂-Si-Al 캐패시터에 D.C. 전압을 인가전 (점선)과 인가후 (실선)를 보여주는 에너지 다이어그램
(a) 음성(-) 전압 인가시
(b) 양성(+) 전압 인가시

4. 결 론

감사의 글

본 연구는 '96년도 교육부 반도체분야 학술연구 조성비 (ISRC 96-E-4010)에 의하여 연구되었음.

[참 고 문 헌]

- [1] I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundvist, "A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor", Applied Physics Letters, vol. 26, pp. 55-57, 1975.
- [2] I. Lundstrom, S. Shivaraman and C. Svensson, "A hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor", Journal of Applied Physics, vol. 46, pp. 3876-3881, 1975.
- [3] D. Soderberg and I. Lundstrom, "Surface and interface dipole on catalytic dipole film", Solid State Communication, vol. 35, pp. 169-174, 1980.
- [4] A. D'Amico, G. Fortunato, G. Petrocco and C. Caluzza, "Pd/a-Si:H metal-insulator-semiconductor Schottky diode for hydrogen detection", Applied Physics Letter, vol. 42, pp. 964-965, 1983.
- [5] W. P. Kang and C. K. Kim, "Gas sensitivities of silicon MIS capacitors incorporated with catalysts and adsorptive oxide layers", Journal of Electrochemical Society, vol 140, pp. L125-127, 1993.
- [6] M. J. Madou and S. R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, Boston, Academic Press, 1989.
- [7] S. C. Chang, "Oxygen chemisorption on tin oxide: Correlation between electrical conductivity and EPR measurements", Journal of Vac. Sci. Technol., vol 17, pp. 366-369, 1980.