

## LPCVD 절화막을 이용한 MIS 소자의 수소가스 검지 특성

권경현\* · 이승환\* · 김명환\* · 이동희\*\* · 성영권\*  
\*고려대. \*\*수원대

### Hydrogen Detection Characteristics of the MIS Structure Using the LPCVD Silicon Nitride

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

#### Abstract

This paper reports the characteristic of the MIS structure 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. We found the flat band voltage shift was proportional to the hydrogen concentration.

에 유망하며, 또한, 촉매전극의 다양한 선택과 Array 구조에 의한 가스선택성의 개선 등이 기대되어 크게 주목받고 있다.[4]

따라서, 본 논문에서는 이와같은 MIS(metal-insulator-semiconductor) 캐패시터 구조를 제작하여 수소가스검지특성을 검토하였다[7],[8]

#### 2. 시료제작 및 실험

##### 1. 서 론

유입형 전력변압기는 운전 중 부분방전, 섬락, 과열 등의 비정상적인 현상을 나타내고, 이에 수반되어 H<sub>2</sub>(부분방전, 섬락), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(섬락), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(변압기유 과열) 또는, CO<sub>2</sub>, CO(변압기 절연물 과열) 등의 사고가스(Key gas)가 발생한다.

이와 같은, 유증가스는 변압기 열화상태와 직접적으로 연관성을 가지므로, 현재까지 유증 가스성분을 분석하여 변압기의 열화상태를 진단하는 기법이 널리 사용되어 오고 있다. 유증 가스분석법은 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 유증가스성분 중 가연성가스인 수소나 아세틸렌을 검지함으로써 변압기 절연유의 열화상태를 현장에서 직접 진단할 수 있는 방안이 제시되고 있다. 이들 가연성 가스 중 수소는 부분방전에 서도 발생되므로 변압기 열화진단 기준정립에 있어 중요지표로 이용 할 수 있다.

현재 수소센서로는 CHEMFET(chemically sensitive -field-effect-transistors), SGFET (suspended -gate-field-effect-transistors) 등의 트랜지스터형과 MIS(metal-insulator-semiconductor) 캐패시터 형 [1],[2],[3],[9]이 제안되고 있으나, MIS형 수소센서는 트랜지스터형에 비해 구조가 간단[5],[6]하여 저가화

##### 2.1 시료제작

수소가스 센서의 제작을 위해 실리콘 기판은 P형 (100), 비저항 5~10[Ω-cm]인 실리콘웨이퍼를 사용하여 제작하였으며, 전처리공정을 통해 웨이퍼 표면의 오염물질과 자연산화막을 제거한 후, 건식산화법을 이용하여 500Å의 산화막을 성장시켰다. 산화막 성장 후 LPCVD법으로 500Å의 질화막을 성장시키고, 소자분리를 위해 PECVD장치를 이용하여 3000Å 정도의 TEOS산화막을 형성시켰다. 이때 웨이퍼 후면에 형성된 산화막을 RIE장치로 식각해내고 이온주입장치로 B를 주입하여 드라이브인(Drive In)시킨 후 Al을 sputtering시켜 오믹접촉을 형성시켰다. 후면전극형성 후 웨이퍼 전면에 반응영역을 패터닝하고, 촉매금속인 Pt을 sputtering시키고 Lift-off법에 의해 소자의 활성영역을 형성시켰다. 이 활성영역에 다시 Al을 sputtering시켜 패드용 전극으로 한 후, 이 시료를 TO-5 die에 접착시킨후 실험을 행하였다.

##### 2.2 C-V 특성 측정

Pt을 수소가스 감지막으로 한 Pt-MIS캐패시터의 수소가스 검출특성을 평가하기 위한 실험장치의 블록도를 나타내면 그림 1과 같다. 제작한 Pt-MIS 캐패시터는 가스반응 챔버에 장착시킨 후 순도 99.999 %의 질소를 1 l/min으로 흘려줌으로써 안정화시켰다. 질소분위기에서 안정화시킨 Pt-MIS 캐패

시터의 전압의 변화에 따른 용량의 변화는 kiethley사의 C-V analyzer(Model 82)를 이용하여 측정하였다. 또한 수소가스 농도에 따른 용량변화는 질소가스 분위기와 동일한 Figaro사의 가스반응 챔버(용적 6000 cc)에 0.16 vol. %에서 0.5 vol. % 농도의 수소를 주입하여 1분, 4분 30초 경과한 후 C-V 곡선을 구하였다. 각 곡선에서 얻어진 C-V곡선을 질소분위기의 C-V곡선과 비교함으로써 가스농도 및 시간에 따른 플랫폼 전압변화( $\Delta V_{FB}$ )를 구하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 2는 수소가스 검지막으로 촉매금속인 백금을 30 nm 두께로 증착시킨 시료에 0.16 vol %의 수소를 주입한 경우 Pt-MIS 캐패시터 C-V곡선의 시간의존성을 나타낸 것이다. 수소가스를 주입한 후 1분, 4분 30초 경과한 후  $\Delta V_{FB}$ 를 구해보면 각각 100 mV, 300 mV를 나타내고 있음을 알 수 있다.

한편 그림 3은 가스 주입 후 4분 30초가 경과한 후  $\Delta V_{FB}$ 의 가스농도 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 가스농도가 증가함에 따라  $\Delta V_{FB}$  또한 선형적으로 증가하여 0.5 vol. % 농도에서 600 mV의 이동이 있음을 알 수 있다. 이는 가스농도가 증가함에 따라 분위기 가스 중의 수소분자가 촉매금속인 Pt전극에 흡착, 분해되어 Pt전극과 절연막인 산화막의 계면에 수소원자에 의한 쌍극자 형성이 다량 발생되었기 때문으로 생각된다.

그림 4는 가스검지막인 Pt를 50nm 두께로 한 경우 0.16vol%의 수소에 대한 시료소자의 용량-전압 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 분위기 내에서의 시간 경과에 따른 Pt가 30nm 인 경우와 동일하게  $\Delta V_{FB}$ 의 변화가 나타남과 동시에 용량치의 저하효과가 나타난다. Dobos 등이 지적한 바와 같이 단일 산화막만을 이용한 MIS구조의 수소 센서의 경우 분위기 가스와의 반응기간 중에 소자의 응답불안정성에 기인하는 출력의 drift효과가 크게 나타난다. 이 drift효과는 게이트절연체인  $SiO_2$ 와 수소원자와의 상호작용에 의한 것으로 설명되고 있으며 이를 억제하기 위한 방안으로는 열처리(annealing)나,  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$  등을 산화막 상에 적층시키는 구조가 제안되어 있다.

본 실험에서는 LPCVD법으로 질화막을 산화막 상에 적층시켜 이 drift효과를 억제하고자 하였으며, 그림 4에 보인바와 같이 수소분위기에 노출된 후 약 1분 경과시까지는 용량치의 변화가 수 pF 정도로 나타나나 그 이후에는 거의 포화하는 양상을 보임을 알 수 있었다.

### 3. 결 론

변압기 열화진단을 위한 방안으로 Pt-MIS 캐패시터형 수소가스센서의 가스 검지특성을 C-V 곡선 측정을 통해 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수소가스농도가 1.6 vol % 인 경우 4분 30초 경과 후 플랫폼 전압의 변화는 300 mV 정도로 주어졌다.
2. 가스농도가 1.6 vol %에서 0.5 vol %로 증가함에 따라  $\Delta V_{FB}$ 는 300 mV에서 600 mV 정도로 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.[10]
3. 가스검지막인 Pt의 두께가 50nm인 경우 시간경과에 따른 출력신호의 drift효과가 나타났으며, 질화막을 산화막 상에 적층시킴으로써 억제 될 수 있음을 알 수 있었다.

### (참 고 문 헌)

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

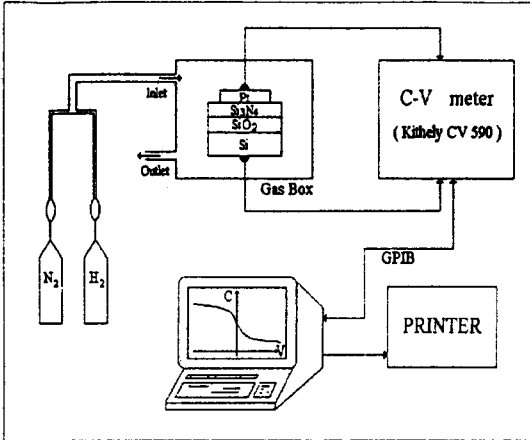


그림 1. MIS형 수소가스센서 실험장치 블록도

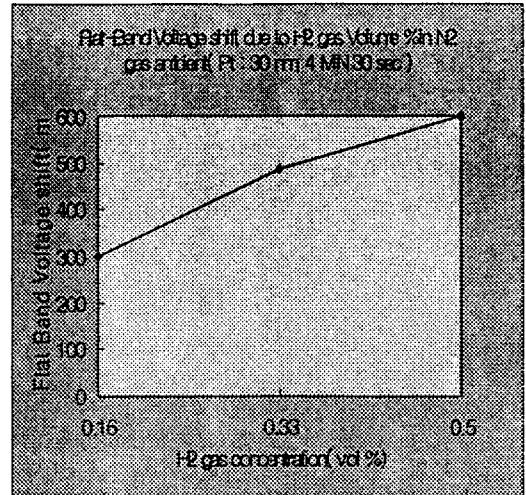


그림 3  $\Delta V_{FB}$  의 가스농도 의존성

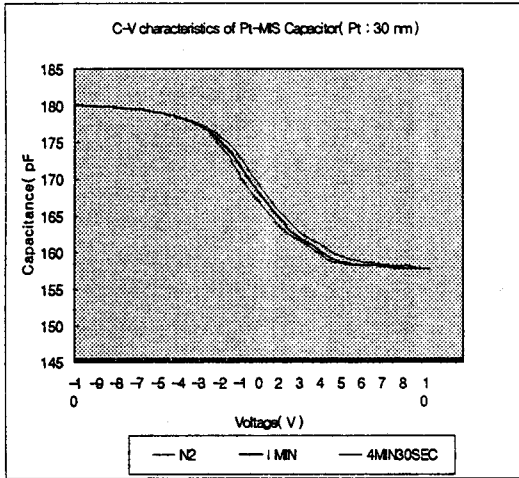


그림 2. Pt-MIS 캐패시터 C-V곡선의 시간의존성

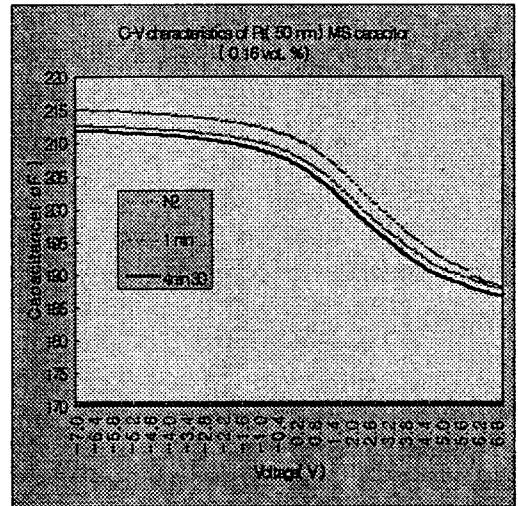


그림 4. 50 nm Pt 전극에 대한 MIS 소자의 C-V 특성