

# Pt 및 Pt-SnO<sub>2</sub>를 전극으로 하는 SiC 쇼트키 다이오드의 CO 가스 감응 특성

## A study on CO gas sensing Characteristics of Pt-SiC SnO<sub>2</sub>-Pt-SiC Schottky Diodes

김창교\*, 노일호\*, 양성준\*, 이재홍\*, 이주현\*\*

(C. K. Kim\*, I. H. Noh\*, S. J. Yang\*, J. H. Lee\*, J. H. Lee\*\*)

### Abstract

A carbon monoxide gas sensor utilizing Pt-SiC, Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC diode structure was fabricated. Since the operating temperature for silicon devices is limited to 200°C, sensor which employ the silicon substrate can not at high temperature. In this study, CO gas sensor operating at high temperature which utilize SiC semiconductor as a substrate was developed. Since the SiC is the semiconductor with wide band gap, the sensor at above 700°C. Carbon monoxide-sensing behavior of Pt-SiC, Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC diode is systematically compared and analyzed as a function of carbon monoxide concentration and temperature by  $I-V$  and  $\Delta I-t$  method under steady-state and transient conditions.

**Key Words** : gas sensor, SiC Schottky diode, Pt-SnO<sub>2</sub>, carbon monoxide

### 1. 서론

가스 센서는 환경 센서로 이용되는 일이 많고 각종 성분을 함유하는 환경에 노출되어 사용하고 있다. 이와 같이 사용 환경 조건이 가혹할 때는 센서의 재질이 변화하고 열화 되어감과 동시에 각종 성분이 센서의 재질과 화학 반응을 일으키거나 센서 표면에서 그 성능을 저하시키는 경우가 많다. 따라서 가스 센서는 내환경성이 강해야 한다. 1975년 Lundstrom에 의해 수소 가스를 감지할 수 있는 Pd-SiC 다이오드가 처음 보고된 이래로 쇼트키

장벽 다이오드, MOS 캐패시터 및 MOSFET를 기본 구조로 하는 가스 센서에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-3]. 그러나 이러한 Pd-MOS 센서는 실리콘을 기판으로 이용하므로 안정적으로 동작하는 온도가 제한되어 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 wide band gap을 갖는 SiC를 이용하여 고온에서 동작하는 센서를 개발하였다. 본 논문에서는 4H-SiC를 이용하여 Pt-SiC, Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 장벽 다이오드를 제작하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시편 제작

본 실험에서 사용된 웨이퍼는 비저항 0.007 Ω cm<sup>2</sup>, 두께 398 μm, 결정 방향 0° 12', 도핑농도 1.1 × 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>인 n형 4H-SiC 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 시편의 제작과 특성 평가를 용이하게 하기 위해서 웨이퍼를 가로 1 mm, 세로 80 μm의 크기로

\* : 순천향대학교 정보기술공학부  
(충남 아산시 신창면 읍내리 646)  
Fax : 041-530-1097  
E-mail : cckim@sch.ac.kr

\*\* : ICurie Lab

잘라내고, 유기물을 제거하고자 초음파 세척기를 이용하여 순차적으로 TCE 용액에서 3분, 아세톤에서 3분, 메탄올에서 3분 동안 세척하였으며, 최종 실리콘 카바이드 표면에 형성된 이온성 잔류 불순물과 자연 산화막 제거를 위해  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:1:5$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$  용액에서 10분 동안 세정하였다. 아랫면의 저항성 접합을 위하여 스퍼터를 사용하여  $\text{Ni}(1000\text{\AA})$ 을 증착하였고, Ni의 산화를 막고 낮은 접촉성 저항을 갖기 위하여 급속 열처리 장비 RTP(rapid thermal processor)를 사용하여  $900^\circ\text{C}$ 에서 3분간 열처리하였다. 쇼트키 접합을 위한 공정으로 AZ 1512 PR을 사용하여 웨이퍼를 코팅하고 진공 증착기를 사용하여  $\text{Sn}(1000\text{\AA})$ 을 증착하고, 열처리를 통해  $\text{SnO}_2$ 를 형성한 후 스퍼터를 사용하여  $\text{Pt}(1000\text{\AA})$ 를 증착하였다. 다층으로 증착된  $\text{SnO}_2$ 와 Pt를 lift off 방식을 사용하여 표면위에 증착된 패드 이외의 불필요한 금속층을 제거하였다[4,5].

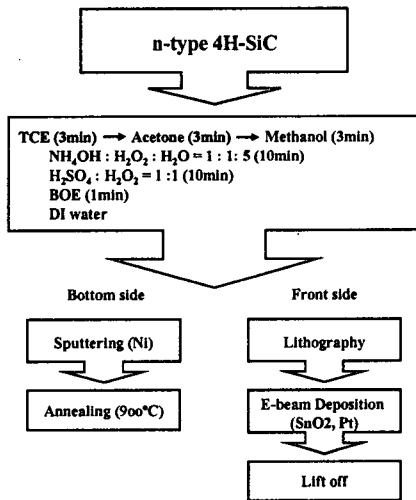


그림 1. 시편 제조에 관한 공정 순서도  
Fig. 1. Flow chart for device fabrication processes

그림 1은 시편의 유기물 세척 방법과 제조 공정 순서를 나타내고 있다. 그림 2는 센서 제작 공정단면도를 보여주고 있다.

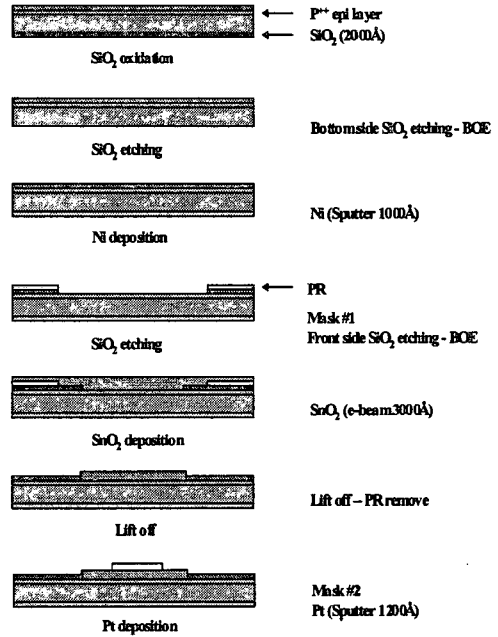


그림 2. 가스센서의 공정 단면도  
Fig. 2. Fabrication process of gas sensor

### 2.2 가스 감지 특성

가스 센서의 흡착에 따른 저항값의 변화를 측정하기 위하여, 외부의 공기와 차단된 가스 반응기를 제작하였다. MFC를 사용하여 순도 99%의 공기와 5000 ppm의 CO 가스가 섞여 가스 반응기 안으로 50~300 ppm의 CO가스가 흐르도록 조절하여, 온도 변화 (상온~ $300^\circ\text{C}$ )와 가스 농도의 변화에 따른 전류의 변화량을 측정하였다[6].

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 Pt-SiC와  $\text{SnO}_2$ -Pt-SiC 쇼트키 장벽 다이오드에서 Air 분위기에서와 CO 가스 150 ppm 주입 후 변화한  $\ln I - V$ 의 그래프로서 선형임을 보여준다. 이는 Pt-SiC, Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드의 전류 전도 메커니즘이 열 이온 방출 이론에 따른다는 것을 의미한다. 포화 전류  $I_0$ 는 전압이 0 V 일 때  $\ln(I)$  값으로부터 구할 수 있다.

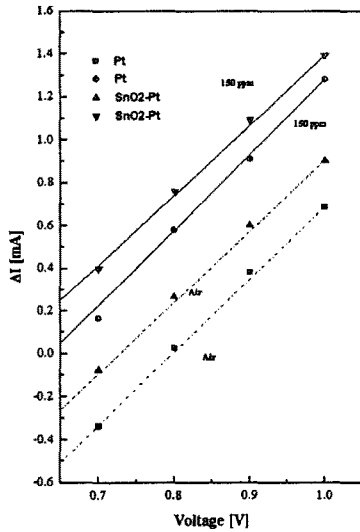


그림 3. 300°C에서 Pt-SiC, Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드의 I-V 특성  
**Fig. 3.** I-V characteristics for Pt-SiC, Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC schottky diode

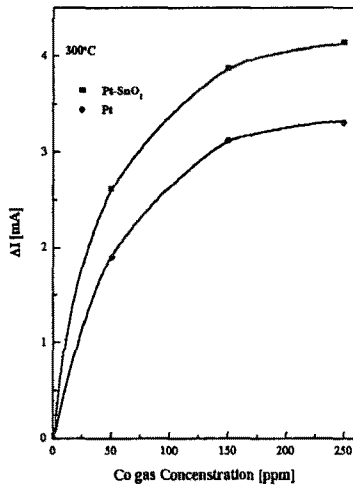


그림 4. 300°C 가스 농도 변화에 따른 전류 변화  
**Fig. 4.** change in current,  $\Delta I$ , with carbon monoxide for Pt-SiC and Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC schottky diode at 300°C

그림 4는 300°C에서 1 V의 순방향 전압을 인가한 후 전류  $\Delta I$ 와 CO 가스 농도 변화에 따른 관계 그래프를 나타내고 있다. CO 가스 농도의 증가에 따른 전류의 급속한 증가와, 300 ppm의 CO 농도

에서 포화 상태의 결과를 보여주고 있다. 그림 4에서 알 수 있듯이 Pt-SiC 구조보다는 Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드 구조가 같은 포화 농도에서 전류량이 많은 것을 알 수 있었다.

그림 5는 n형 4H-SiC 표면 위에 Sn을 증착한 후 Ar : O<sub>2</sub>(9:1)분위기에서 520°C에서 20분 동안 열처리한 시편을 XRD 장비를 이용하여 분석한 결과이다.

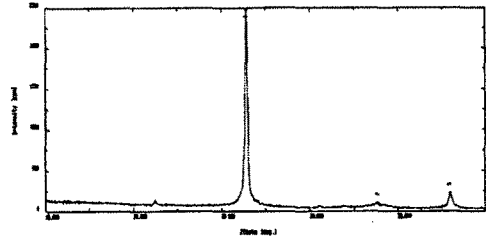


그림 5. 520°C 20분 열처리 후 SnO<sub>2</sub>의 XRD 분석  
**Fig. 5.** XRD peaks for SnO<sub>2</sub> on SiC

2θ 값의 피크를 살펴보면 20분동안의 열처리를 통하여 시편에 증착된 Sn이 SnO<sub>2</sub>로 형성되었음을 알 수 있다.

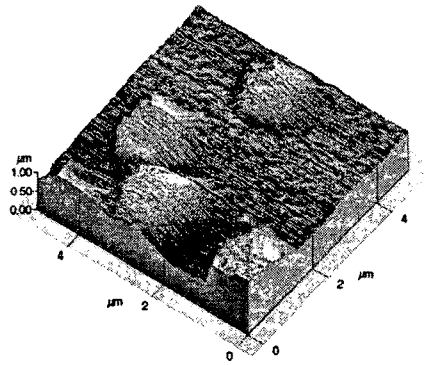


그림 6. 520°C 20분 열처리 후 SnO<sub>2</sub>의 SPM 분석  
**Fig. 6.** SPM 3D image of SnO<sub>2</sub> layer

그림 6은 형성된 SnO<sub>2</sub>의 표면을 SPM(scanning probe microscope)을 사용하여 분석한 것이다. 2 μm<sup>2</sup>의 면적안에 grain이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

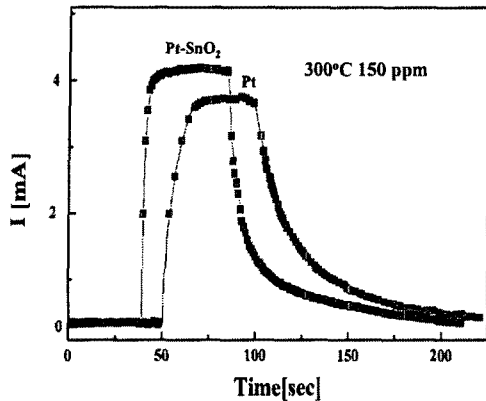


그림 7. CO 가스의 시간응답 반응 특성 곡선  
 Fig. 7. Response time of CO gas at 300°C,  
 150ppm

그림 7은 300°C, 150 ppm에서의 Pt, Pt-SnO<sub>2</sub> 시편의 시간응답 반응 특성 곡선이다. CO 가스에 대한 시간응답 반응특성에서 Pt-SnO<sub>2</sub> 시편이 Pt 시편에 비해 우수한 특성이 나타나는데 이는 SnO<sub>2</sub>가 CO 가스의 흡탈착 반응에 대해 촉매 작용을 하였음으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CO 가스 감지 특성을 위한 Pt-SiC, Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하였다. 520°C에서 20분동안 열처리한 SnO<sub>2</sub>의 XRD 및 SPM 분석을 통한 표면 관찰 결과 2 $\mu$ m<sup>2</sup>의 grain 형성을 확인하였다. 가스 농도에 따른 전류값의 측정에서는 Pt-SiC 보다 Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 시편의 가스 감지 특성이 좋음을 알 수 있었다. 두 시편의 최적 감지 온도는 300°C이며, 감지 농도는 150 ppm이었다. 시간 응답 반응을 살펴보면 Pt-SiC는 흡착 시간이 50초 였고, 탈착 시간은 230초 였다. Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC는 흡착 시간이 30초 였으며, 탈착 시간은 170초 였다.

#### 참고 문헌

- [1] I. Lundstrom, M.S. Shivaraman, L. Lundkvist "A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor" Appl Phys Lett, Vol. 26, pp. 55-57, 1975.
- [2] A. Samman, S. Gebremariam, L. Rimai, X.

Zhang, J. Hangan and G.W. Auner. "Silicon-carbide MOS capacitors with laser-ablated Pt gate as combustible gas sensors". Sensors and Actuators B, Vol. 63, pp. 91-102, 2000.

- [3] T.L. Poteat, B. Lalevic, "Transition metal-gate MOS gaseous detectors". IEEE Trans. Electron Devices, Vol. ED-19, pp. 123-129, 1982.
- [4] Hisashi Fukuda, Kouichiro Kasama and Shigeru Normura. "Highly sensitive MISFET sensors with porous Pt-SnO<sub>2</sub> gate electrode for CO gas sensing applications". Sensors and Actuators B, Vol. 64, pp. 163-168, 2000.
- [5] D.D. Lee, W.Y. Chung. "Gas-sensing characteristics of SnO<sub>2-x</sub> thin film with added Pt fabricated by the dipping method". Sensors and Acutators B, Vol. 20, pp. 301-305, 1989.
- [6] C. K. Kim, J. H. Lee, Y. H. Lee, N. I. Cho, D. J. Kim "A study on a Platinum-Silicon carbide schottky diode as a Hydrogen gas sensor". Sensors and Actuators B, Vol. 66, pp. 116-118, 2000.