

## Pd게이트 MOS센서의 수소검지특성에 Pd 증착조건이 미치는 영향

하 정 균 · 박 종 옥  
한국과학기술원 재료공학과

### The Effect of Pd Deposition Condition on the Hydrogen Sensing Performance of Pd Gate MOS Sensor

Ha Jeong Kyun, Park Chong OoK

Dept. of Materials Science and Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701

(1997년 2월 19일 받음, 1997년 6월 10일 최종수정본 받음)

**초 록** Pd게이트 MOS센서의 수소검지특성에 Pd박막의 증착조건이 미치는 영향에 대해서 조사하였다. rf power의 증가와 증착온도의 증가는 모두 센서의 감도와 초기반응속도를 감소시켰으며 rf power의 변화보다는 증착온도의 변화에 의한 효과가 현저하였다. 절연막을 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>로 대신한 결과 SiO<sub>2</sub>에서와는 달리 시간이 지남에 따라 평탄대역전압이 여러 단계로 변화하는 양상을 보였다. rf power, 증착온도, 기판의 변화가 MOS센서의 감도나 초기반응속도등의 센서특성에 영향을 미친다는 사실을 확인할 수 있었다.

**Abstract** The effect of Pd deposition condition on the hydrogen sensing performance of Pd gate MOS sensor was investigated. The increase in rf power or deposition temperature led to the decrease in the sensitivity and the initial response rate. The variation of deposition temperature had more effect on the decrease of the sensitivity and the initial response rate than the variation of rf power did. The Pd/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si structure using sputtered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on SiO<sub>2</sub> as insulator layer instead of SiO<sub>2</sub> shows transient characteristics which contain a few steps in flat band voltage. It was demonstrated that rf power, deposition temperature and the insulator on which Pd thin film was deposited have an effect on the sensor performance.

### 1. 서 론

Pd게이트 MOS센서는 수소가스에 의한 Pd게이트의 일함수 변화를 트랜지스터의 문턱전압 변화나 capacitor의 평탄대역전압 변화로 측정하는 센서이다<sup>1,2)</sup>. 수소가스에 대한 감도가 뛰어나 수소가스 누출감지기에 응용이 될 뿐만 아니라 의학, 농업, 생물학등 다방면으로 응용분야가 넓어지고 있다. MOS센서는 Pd게이트 이외에 게이트 물질이나 표면형상 등의 게이트의 변화를 통해 여러 가지 센서특성을 얻을 수 있으며 반도체 소자이기 때문에 집적화가 용이하여 최근 전자코시스템에 적합한 센서로서 집중적인 연구가 이루어지고 있다. 수소가스에 의해 일함수가 변하는 것은 수소가스가 Pd게이트에 흡착되어 촉매반응에 의해 분해되면서 수소원자가 생성되고 분해에 의해 생성된 수소원자는 매우 짧은 시간내에 확산을 통해 계면으로 이동한 다음, 계면에 흡착이 되어 쌍극자를 형성함으로써 이루어진다고 알려져 있다<sup>2)</sup>. 이상의 동작원리로 볼 때 Pd박막특성은 표면에서의 수소가스 흡착, 분해정도나 계면에서의 수소원자 흡착성질을 좌우하여 수소가스 검지특성에 영향을 미칠 것으로 여겨진다. 그러나  $\Delta V_{max}$ 값이 주로 나타나는 500mV가 아닌 810mV, 360mV사이의 값을 나타내는 경우도 있으며

이를 진공증착시 아직 밝혀지지 않은 요인에 의한 Pd박막성질의 차이에 기인한 것으로 설명한 연구결과가 있을 뿐 Pd박막특성이 센서특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 접근은 없었다<sup>3)</sup>. 본 연구는 rf power, 증착온도, 기판 등의 Pd증착조건을 달리 하여 제작된 MOS센서의 수소가스 검지특성을 비교하고 서로 다른 증착조건에 의한 Pd박막성질의 차이로 수소가스 검지특성의 변화를 설명하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

MOS capacitor 제작에는 비저항이 9-10Ωcm인 p type (100) Si wafer위에 thermal oxidation으로 1000Å의 SiO<sub>2</sub>를 형성시킨 wafer를 사용하였다. Pd박막은 Cerac사에서 제조한 순도 99.99%의 Pd target을 사용하여 스퍼터링으로 증착하였으며 shadow mask를 이용하여 직경 1mm의 dot를 형성하였다. 증착시 base pressure는 4.4~8.7 × 10<sup>-6</sup> torr정도이며 증착압력은 Ar gas로 1 × 10<sup>-4</sup> torr를 유지하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 절연막은 Cerac사에서 제조한 순도 99.9%의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 타겟을 사용하여 Ar(99.999%)과 N<sub>2</sub>(99.999%)의 flow rate ratio를 3 : 1로 한 혼합가스에서 스퍼터링으로 증착하였다. 이 때 base pressure는 8 × 10<sup>-6</sup> torr정도이며 증착압력은 5.4 × 10<sup>-4</sup> torr이었다. MOS capacitor

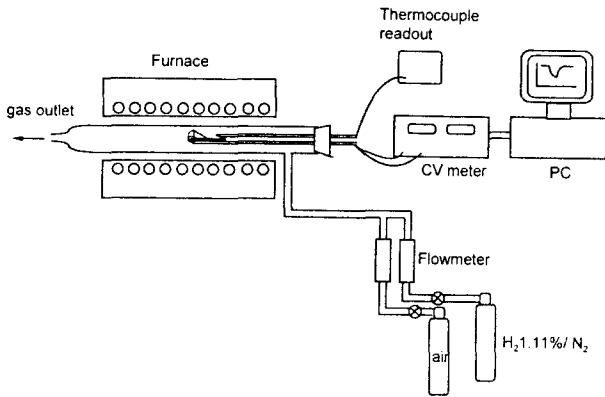


Fig. 1. measurement set-up

에 쓰인 Pd박막은 비교를 위해 증착시간을 조절하여 1600 Å ~ 1700 Å 정도로 두께를 일정하게 하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 약 500 Å 정도의 두께로 증착하였다. Backside contact은 backside의 SiO<sub>2</sub>를 polishing으로 제거하거나 10 : 1 HF로 제거한 후 Al을 evaporation하여 완성하였다.

측정장치를 Fig. 1에 나타내었다. C-V측정은 Hewlett Packard사의 HP 4280A C-V meter를 이용하여 1MHz에서 측정하였다. 가스를 흘리면서 일함수의 변화를 관찰하기 위해서는 일정한 정전용량을 유지하면서 이에 필요한 바이어스의 변화를 읽어 내야하는데 이러한 피드백(feed-back)은 프로그래밍을 통해서 C-Vmeter를 PC로 제어함으로써 실현하였다. 가스를 흘리면서 in-situ로 측정하기 위해서 test fixture를 만들어 furnace안에 장착하였으며 furnace내의 quartz tube에서 150, 180 ± 2°C 정도로 일정하게 온도를 유지하면서 가스를 공급하였다. 수소농도조절은 flowmeter로 전체가스의 flow rate가 500sccm으로 일정하게 유지되도록 하면서 공기와 1.11% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 flowrate을 상대적으로 조절함으로써 실현하였다. 측정은 공기중이나 1000ppm의 수소분위기에 노출시킴으로써 센서의 특성이 안정된 후에 시작하였다. 박막의 결정성 분석은 (111) Peak을 기준으로 XRD를 측정하여 반가폭(FWHM : Full Width at Half Maximum)을 구함으로써 행하였다. AES로 박막의 성분을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 rf power 60W에서 증착한 Pd박막 MOS센서의 각 수소가스농도에서의 시간에 따른 ΔV<sub>FB</sub>를 나타내었다. 주로 보고되는 센서특성과 달리 수소가스농도가 200ppm~300ppm 정도까지는 아무런 반응이 나타나지 않다가 그 이상 수소농도를 증가시키면 반응이 나타났다.

Lundström은 수소가스농도에 따른 일함수 변화가 식 (1)의 관계로 표현될 수 있다는 것을 보였다<sup>2)</sup>.

$$\Delta V = \Delta V_{\max} \frac{\alpha \sqrt{P_{H_2}}}{1 + \alpha \sqrt{P_{H_2}}} \quad (1)$$

ΔV<sub>max</sub>는 모든 흡착장소가 채워졌을 때의 일함수의 변화로

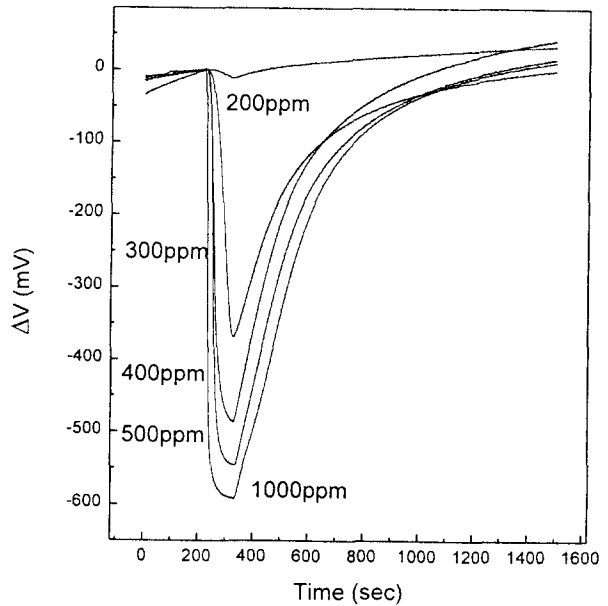


Fig. 2. The flat band voltage change during 2min exposure at 150°C

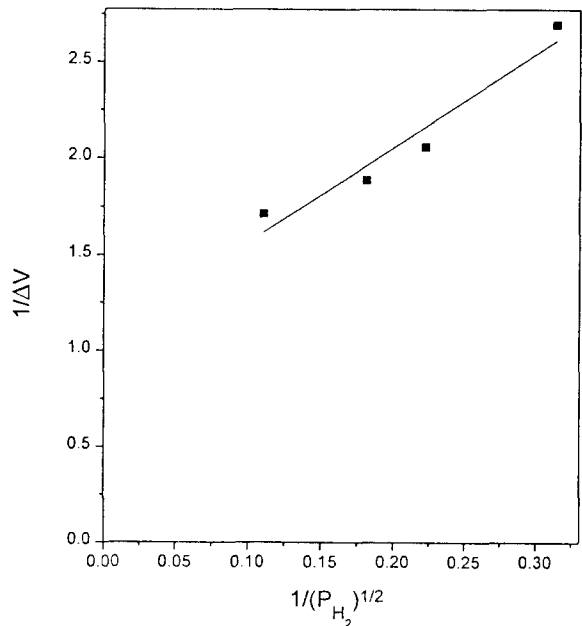


Fig. 3. 1/ΔV v.s 1/√P<sub>H<sub>2</sub></sub>

서 단위면적당 전체 흡착장소와 관계가 있으며 α는 각 반응의 반응상수와 관계가 있다. 식 (1) 양변의 역수를 취하여 y절편과 기울기로부터 ΔV<sub>max</sub>와 α를 구할 수 있다.

$$\frac{1}{\Delta V} - \frac{1}{\Delta V_{\max}} = \frac{1}{\Delta V_{\max} \alpha} \frac{1}{\sqrt{P_{H_2}}(g)} \quad (2)$$

Fig. 3에 실험결과를 1/ΔV와 1/√P<sub>H<sub>2</sub></sub> 축으로 fitting하여 나타내었다. ΔV<sub>max</sub>는 930mV, α는 0.220 pa<sup>-1/2</sup>로 Lundström에 의해 보고된 500mV와 0.0872pa<sup>-1/2</sup>보다는 큰 값을 나타내었다<sup>2)</sup>. Lundström은 서로 다른 evaporator

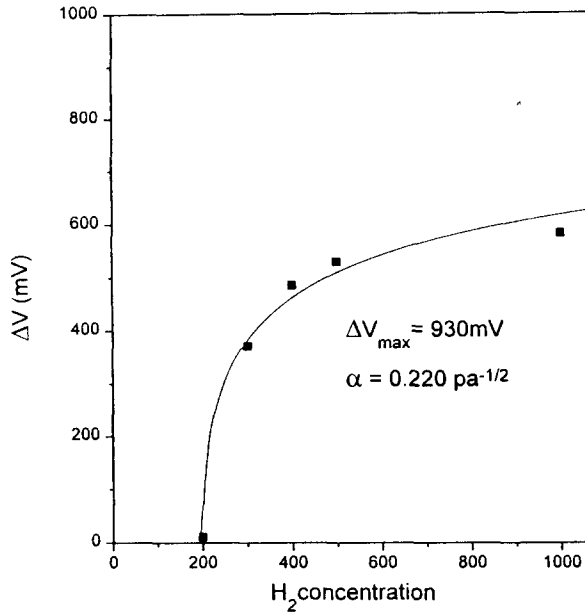


Fig. 4. The dependence of flat band voltage change on the hydrogen concentration at 150°C

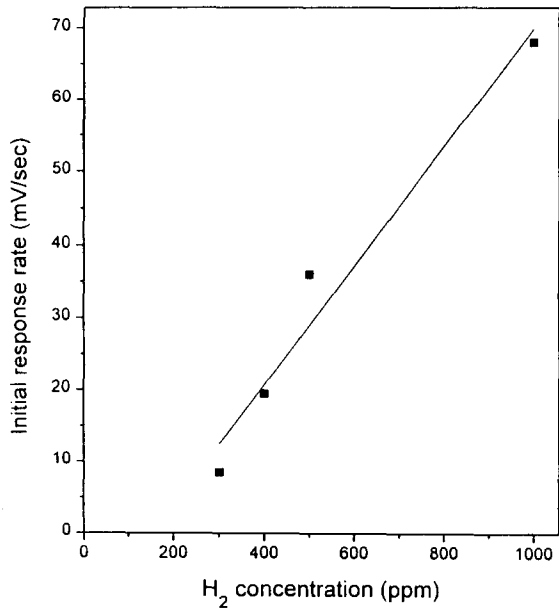


Fig. 5. The dependence of initial response rate on the hydrogen concentration at 150°C

로 같은 실험순서에 의해서 Pd MOS를 제작하여 측정된 결과 대개 5개 중에서 4개 정도는 500mV의  $\Delta V_{max}$  값을 가지나 나머지 하나는 최고 810mV에서 최저 360mV 정도를 가지며 서로 다른 센서특성을 보인다고 보고하였으며 이러한 차이는 센서제작시 제어할 수 없는 요인이 존재하기 때문이며 Pd 박막구조, Pd-SiO<sub>2</sub>계면에 존재하는 흡착장소의 수, 산화막 자체의 성질에 관련이 있을 것으로 추측하였다<sup>3)</sup>. 본 실험에서  $\Delta V_{max}$ 와  $\alpha$  값이 차이가 나는 것은 Lundström과 달리 스퍼터링을 이용하여 60W에서 86Å/min, 120W에서 167Å/min의 증착속도로 증착하였다는 사실을 고려해 볼 때 이러한 증착조건의 차이에서 기인할

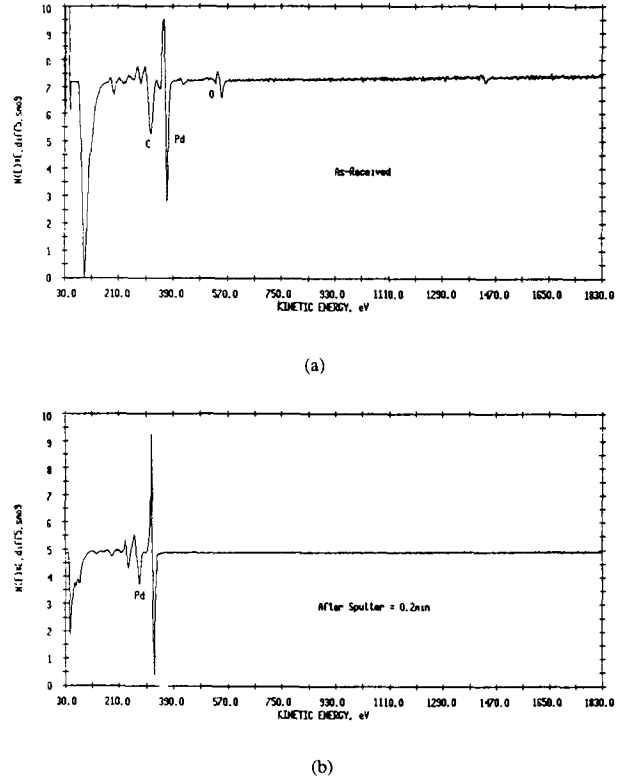


Fig. 6. AES spectra of Pd/SiO<sub>2</sub>/Si structure (a) as-received (b) after 0.2min sputtering

수 있으며, Pd MOS는 계면의 흡착성질에 매우 민감하므로 Lundström과 같이 열산화에 의해 1000Å 정도의 SiO<sub>2</sub> 산화막을 형성하였지만 공정상이나 센서제작시 생기는 SiO<sub>2</sub> 표면의 차이에 의해서도 기인할 수 있다고 생각된다.

Fig. 4에 수소농도에 따라 평탄대역전압의 변화를 측정 한 결과와 fitting에 의해 구한  $\Delta V_{max}$ 와  $\alpha$ 를 식 (1)에 대입한 결과를 같이 나타내었다. 200ppm 이상의 영역에서 잘 들어 맞는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5에 수소농도에 따른 초기반응속도(initial response rate)를 나타내었다. 기울기로부터 식 (3)의 관계를 이용하여  $c_1$ 을 구할 수 있다.

$$d\Delta V/dt = \Delta V_{max} d\theta/dt = \Delta V_{max} c_1 \sqrt{P_{H_2}} \quad (3)$$

$c_1$ 은 수소가스가 Pd표면에 흡착, 분해되는 반응의 반응상수로서 흡착, 분해 반응의 활성화에너지와 관련이 있다.  $\Delta V_{max}$ 를 930mV로 하여 구한  $c_1$ 은  $8.8 \times 10^{-4} \text{ pa}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ 으로 Lundström에 의해 보고된  $4.5 \times 10^{-4} \text{ pa}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ 보다 작았다<sup>2)</sup>.

Fig. 6에 스퍼터링하기 전과 0.2분 스퍼터링한 후의 AES분석결과를 나타내었다. 0.2분 스퍼터링을 한 후 C, O peak이 사라진 것으로 보아 표면이 약간의 오염이나 산화가 되어 있었던 것으로 생각된다.  $c_1$ 이 작은 값을 나타내는 것은 이러한 표면상태에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 7에 증착온도는 상온으로 일정하게 하고 rf power를 60W와 120W로 변화시켜 가며 증착한 Pd박막으로 제작된 MOS센서의 감도와 초기반응속도를 비교하여 나타내었고 Fig. 8에 rf power는 60W로 일정하게 하고 증착온

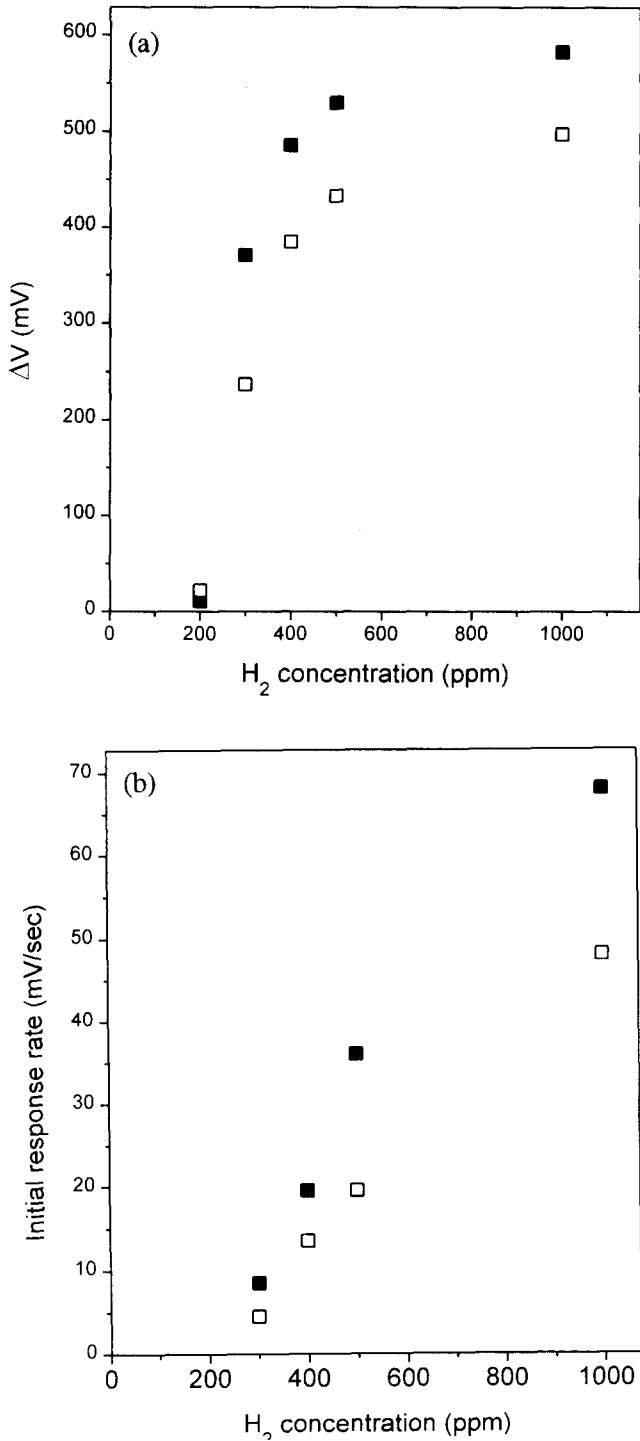


Fig. 7. The sensor performance of Pd MOS using Pd gate deposited at different rf power (■ : 60W, room temperature □ : 120W, room temperature) (a) The flat band voltage change (b) The initial response rate

도를 상온과 150°C로 변화시켜가며 증착한 Pd박막을 이용한 센서의 감도와 초기반응속도를 비교하여 나타내었다. rf power를 60W에서 120W로 증가시켰을 때 400ppm에서의 감도와 초기반응속도는 각각 486mV에서 385mV, 19.5mV/s에서 13.5mV/s로 감소하였다. 증착온도를 상온에서 150°C로 증가시켰을 때 400ppm에서의 감도와 초기반응속도는 486mV에서 120mV, 19.5mV/s에서 2mV/s로

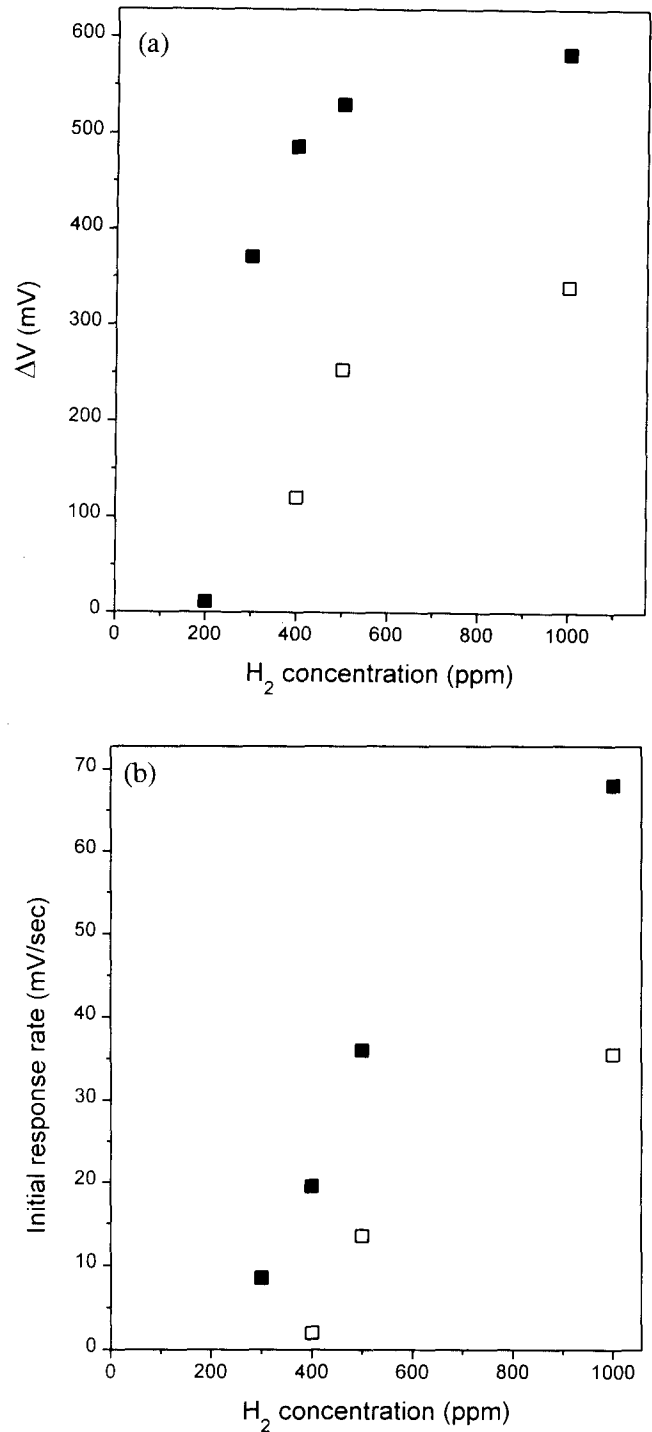


Fig. 8. The sensor performance of Pd MOS using Pd gate deposited at different deposition temp. (■ : 60W, room temperature □ : 60W, 150°C) (a) The flat band voltage change (b) The initial response rate

크게 감소하였다. Fig. 9에 각 증착조건에서의 Pd박막의 XRD를 나타내었으며 Fig. 10에 Pd표면 SEM사진을 나타내었다. rf power의 증가와 증착온도의 증가 모두 (111) 방향으로 우선배향이 증가하며 결정입자의 크기가 증가하는 경향으로 나타났으나 그 정도가 증착온도를 변화한 경우가 더 현저하다는 것을 확인할 수 있다.

Pd박막의 우선배향정도, 입자크기, 응력 모두를 고려하

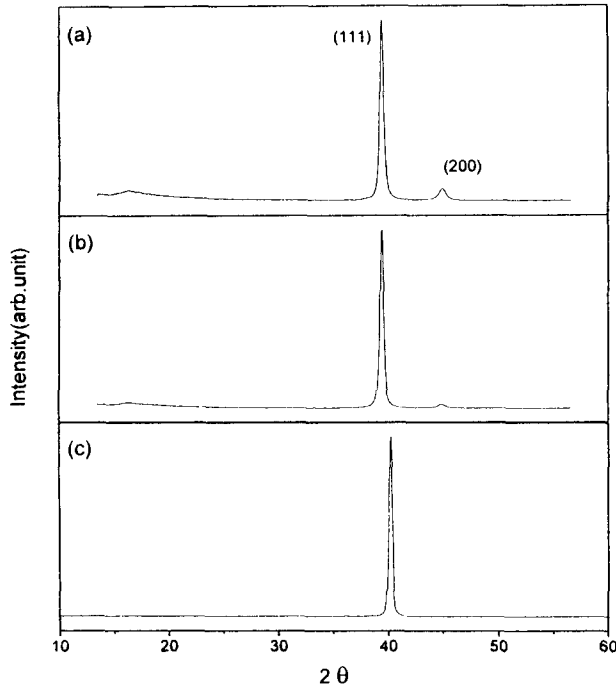
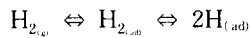


Fig. 9. XRD pattern of Pd thin film deposited at different deposition condition (a) deposited at 60W, room temperature (b) deposited at 120W, room temperature (c) deposited at 60W, 150°C

여 센서감도나 초기반응속도에 미치는 영향을 설명하는 것이 합당하리라 여겨지나 Pd단결정에 대한 흡착성질만이 보고되어 있으므로 입자크기나 응력에 따른 영향이 아닌 우선배향정도가 미치는 영향만을 고려하여 해석하고자 하였다.

UHV에서 Pd단결정의 경우 (111), (200), (220) 표면 각각에 대해서 흡착에너지(heat of adsorption)가 21, 24.5, 24.4kcal/mol라는 사실을 고려한다면<sup>4,5)</sup> 다음과 같이 생각할 수 있다.



Pd표면에 수소가스가 흡착한 후 흡착된 수소가스가 분해되고 분해되어 생성된 수소원자가 일함수의 변화를 일으키므로 센서의 감도는 표면에서의 수소가스흡착량에 비례한다. 흡착에너지가 작은 (111)방향으로의 우선배향이 증가하면 Pd 표면에서의 수소가스 흡착량이 줄어 센서의 감도 감소로 나타날 것이다. rf power증가에 의해서보다 증착온도 증가에 의해서 센서감도가 크게 감소하는 사실을 증착온도의 증가시 (111)방향으로 우선배향정도가 매우 커서 수소가스의 흡착이 크게 감소했기 때문이라고 설명할 수 있다.

Fig. 11에 Pd을 SiO<sub>2</sub>위가 아닌 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>위에 증착하여 제작한 Pd MNOS에 대한 150°C, 180°C에서의 센서특성을 나타내었다. Pd MOS에서와는 다르게 변화량이 일정한 값으로 유지되지 않고 여러 단계로 변화하는 것을 볼 수 있다. Pd이 증착되는 기판의 종류에 따라 박막의 성질이 달라 흡착시 활성화에너지나 흡착에너지등이 매우 다른 여러 가지 흡착장소가 존재하여 하나의 흡착장소가 포화된 후 또 다른 흡착장소가 채워지기 시작하는 것이 시간이 지남에 따라 단

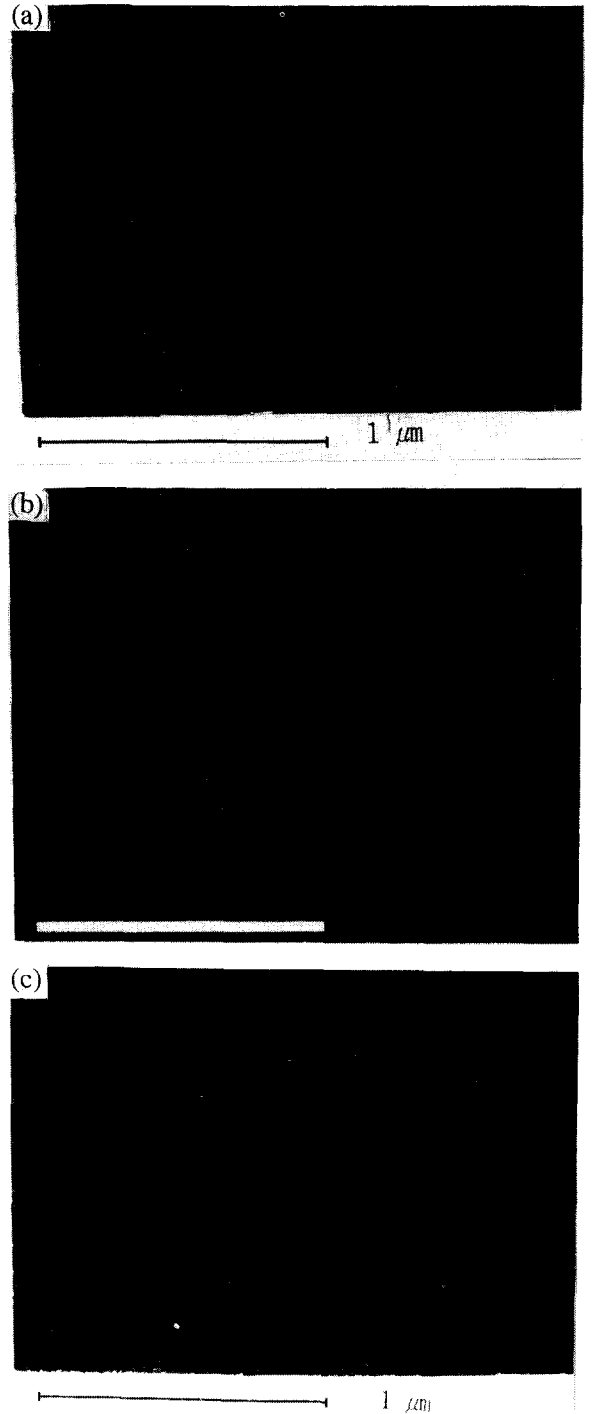


Fig. 10. SEM image of Pd thin film deposited at different deposition condition (a) deposited at 60W, room temperature (b) deposited at 120W, room temperature (c) deposited at 60W, 150°C

계적인 변화를 보이는 것으로 나타난다고 생각할 수 있다. ΔV<sub>FB</sub>의 값이 줄어드는 경우도 있는 것으로 보아 흡착시 일함수의 감소뿐만이 아니라 증가가 나타나는 흡착장소도 존재하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

Pd증착조건이 Pd MOS센서의 수소검지특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 rf power, 증착온도, 기판인 절연막

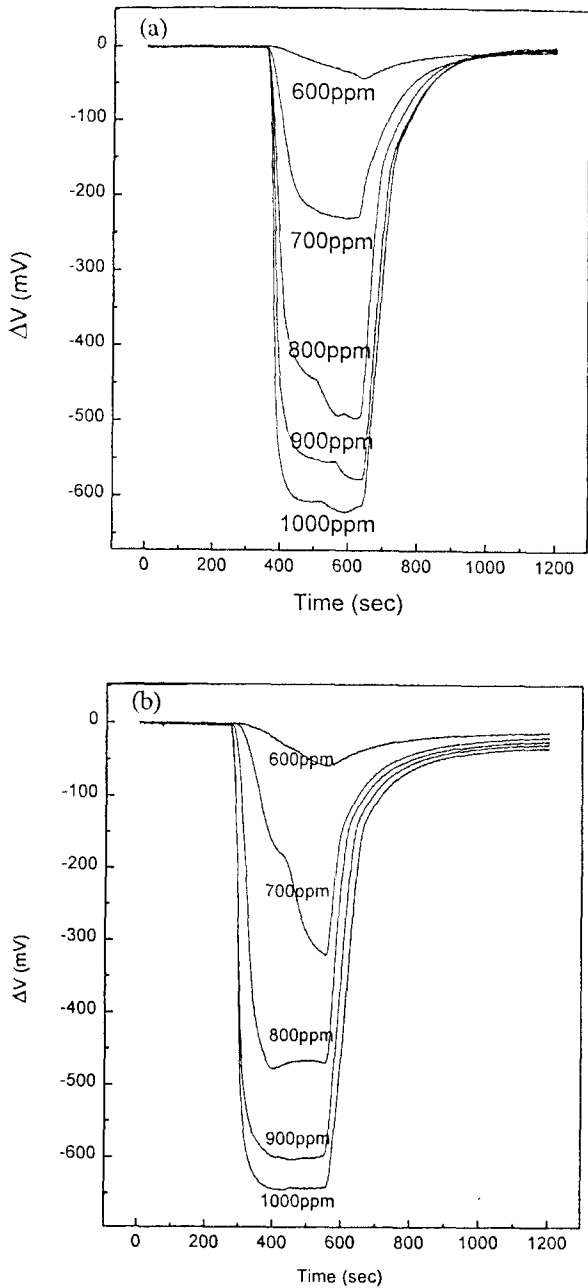


Fig. 11. The flat band voltage change of Pd/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si structure during 5min exposure (a) at 150°C (b) at 180°C

을 변화시켜 Pd MOS Capacitor를 제작하고 수소검지특성을 비교하였다. rf power의 증가와 증착온도의 증가는 모두 센서의 감도와 초기반응속도를 감소시켰으며 rf power의 변화보다는 증착온도의 변화에 의한 효과가 현저하였다. rf power의 증가보다는 증착온도의 증가로 (111) 방향 우선배향정도가 현격히 증진되었으며 (111)방향으로의 수소가스 흡착에너지가 (100), (110)방향보다 작다는 사실을 고려한다면 흡착에너지가 작은 (111)방향으로 우선배향이 증가함에 따라 Pd 표면에서의 수소가스 흡착량이 줄어들고 이것이 센서의 감도 감소로 나타난 것이라고 생각할 수 있다. 절연막을 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>로 대신한 결과 SiO<sub>2</sub>에서와는 달리 변화량이 일정한 값으로 유지되지 않고 단계적으로 변화하였다. 이는 절연막의 차이에서 오는 Pd박막성질의 변화에 기인한 것으로 생각된다. rf power, 증착온도, 기관의 변화는 MOS센서의 감도나 초기반응속도를 비롯한 센서특성에 영향을 미친다는 사실을 확인할 수 있었으며 박막성질의 변화를 Pd 표면의 수소가스 흡착성질이나 계면에서의 흡착성질과 연관지어 설명하였다.

참 고 문 헌

1. I. Lundström, M.S. Shivaraman., C.S. Svensson, and L. Lundkvist, Hydrogen sensitive MOS field-effect transistor, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 55-57 (1975).
2. I. Lundström, M.S. Shivaraman., and C.S. Svensson, A hydrogen sensitive Pd-gate MOS transistor, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3876 (1975).
3. I. Lundström and D. Sodergerg, Hydrogen sensitive MOS-structures Part 2 : Characterization, *Sensors and Actuators*, **2**, 105-138 (1981/82).
4. H. Conrad, G. Ertl, and E.E. Latta, Adsorption of hydrogen on Pd single crystal surfaces, *Surf. Sci.*, **41**, 435 (1975).
5. R.J. Behm, K. Christmann, and G. Ertl, Adsorption of hydrogen on Pd(100), *Surf. Sci.*, **99**, 320 (1980).