

고성능 MISFET형 수소센서의 제작과 특성

강기호[†], 박근용, 한상도^{**}, 최시영^{***}

*경북대학교 대학원, 에너지 연구소**, ***경북대학교 전기·전자·컴퓨터 공학부

Fabrication of MISFET type hydrogen sensor for high Performance

K. H. Kang[†], K. Y. Park*, S. D. Han^{**}, and S. Y. Choi^{***}

**Grad. School of Kyungpook National Univ.*

***Korea Institute of Energy Research.*

****School of Electronic & Electrical & Computer Engineering, Kyungpook National Univ. (College of Engineering Building 11, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu Daegu 702-701, Korea.)*

ABSTRACT

We fabricated a MISFET using Pd/NiCr gate for the detecting of hydrogen gas in the air and investigated its electrical characteristics. To improve stability and high concentration sensitivity and remove the blister generated by the penetration of hydrogen atoms Pd/NiCr catalyst gate metal are used as dual gate. To reduce the gate drift voltage caused by the inflow of hydrogen, the gate insulators of sensing and reference FFET were constructed with double insulation layers of silicon dioxide and silicon nitride.

The hydrogen response of MISFET were amplified with the difference of gate voltages of both MISFET. To minimize the drift and the noise, we used a OP177 operational amplifier. The sensitivity of the Pd/NiCr gate MISFET was lower than that of Pd/Pt gate MISFET, but it showed good stability and ability to detect high concentration hydrogen up to 1000ppm.

주요기술용어 : Pd/NiCr Gate MISFET, Double insulation layers(이중 절연층), Hydrogen Sensor(수소 센서)

1. 서 론

산업이 발달하고 자원의 수요가 늘어남에 따라 주요자원으로 사용되고 있는 화석연료의 고갈시기

가 앞당겨지고 있다. 이러한 상황은 새로운 에너지나 기존의 에너지를 활용할 수 있는 방안의 개발을 촉진시켰고 결국 대체 에너지의 개발을 앞당기는 계기가 됐다. 이에 따라 대체 에너지로서 대두되고 있는 것이 수소에너지이다. 수소에너지는 연소시 오염물질 배출

[†]Corresponding author : roqgnfdl@nate.com

이 적고 에너지 효율이 커서 화석연료를 대체할 환경 친화적 에너지로써 국제적인 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 하지만 고농도의 수소가스는 누출시 폭발의 위험이 있으므로 신뢰성이 좋고 고농도의 수소를 검출할 수 있으며 장기 안전성이 좋은 센서의 개발이 필요하다.

Pd 촉매 금속 gate MISFET(metal insulator semiconductor field effect transistor)형 가스센서는 1975년 Lundström¹⁾ 등에 의해 제안된 이래 많은 연구가 이루어져 왔고^{2)~7)}, 수소가스 누설 감지에 다양하게 이용되어 왔다. 그 원리는 수소가스 분자가 Pd 촉매 금속 표면에서 흡착되고 해리된다. 이 수소원자들 일부가 금속 막 속을 투과하여 촉매금속-절연체 계면에 도달하여 분극화되고 쌍극자 층을 형성하게 된다^{4),5)}. 계면에서의 쌍극자 층 형성은 외부 인가 gate 전압에 대해 더해지는 전압 ΔV 를 발생시켜 MISFET의 문턱전압을 변화시킨다. 이 문턱전압의 변화량은 쌍극자 층의 수소원자 농도에 비례하여 변화하는 것을 이용하는 것이다^{4),8)}. Pd gate MISFET의 응용 중에서 유중의 수소를 감지하기 위한 Pd/Pt gate MISFET가 제작된바^{9),10)} 있다. 그러나 600ppm이상의 고농도에서는 거의 포화되는 검지특성을 보이며 감지 gate 금속과 기준 게이트 금속이 상이함으로 인해서 온도에 따른 드리프트가 크게 발생하고 장시간 수소에 노출될 경우 산화막과 실리콘 계면에 blister가 형성¹¹⁾되어 감지 영역을 줄이게 되므로 안정성이 낮아진다.

본 연구에서는 위와 같은 문제점을 해결하기 위해 감지용 Pd/NiCr gate MISFET과 기준용 Au/NiCr gate MISFET의 차동형 센서를 제작하였다. 제작한 센서는 Pd/Pt gate MISFET 센서보다 감도는 낮지만 수소유입으로 인한 드리프트와 온도 드리프트가 작고 1000ppm까지 감지할 수 있는 센서로 개선하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 MISFET 칩의 설계 및 제조

Pd gate MISFET는 수소에 대해 높은 감도와 선택성을 가지는 수소감지 센서이지만 안정성이 낮은 단점이 있다. 이러한 불안정성은 크게 세 가지로 나눌 수 있는데, 드리프트, Pd gate 금속의 blister 형성 및 장시간 동작시의 감도저하 문제가 있다.

센서의 드리프트에는 게이트 절연체인 SiO₂에 수소원자 침투에 의한 수소 유도 드리프트와 MISFET 고유의 드리프트가 있다. 수소 침투에 의한 드리프트는 수소원자가 SiO₂ 계면에 흡착되어 정상적인 수소변화에 겹쳐지는 문턱전압 또는 평탄대역전압의 변화를 일으켜 정상동작을 방해하게 된다. 수소유도로 인한 드리프트를 없애기 위해 Si₃N₄ 절연층을 FET의 Pd gate 금속과 SiO₂층 사이에 증착하여 이중구조로 제작하였다^{12),13)}.

MISFET 고유의 드리프트는 실리콘과 실리콘 산화막 계면에서의 이동성 이온전하의 변화, 산화트랩 및 산화막내의 고정전하 등에 의해서 일어난다¹²⁾. 이 드리프트를 최소화하기 위해 Pd/NiCr gate 수소 감지 FET와 Au/NiCr gate 기준 FET의 차동형 구조로 설계하였다. 같은 내인성 드리프트를 가지도록 감지 FET와 기준 FET 모두 채널길이 50 μ m 및 폭 250 μ m로 동일하게 하였으며, 전체 소자 크기는 2.3m \times 2.6mm²이다.

Pd gate에서의 blister 형성은 흡착된 수소로 인한 Pd막 gate의 격자팽창 때문이다. 이러한 blister는 Pd gate MISFET의 수소와의 순수한 반응영역을 줄이게 된다. 수소 감지 gate 전극의 blister 형성은 낮은 수소 압력 하에서도 발생하여 센서가 장시간 동작 시 기능을 하지 못하게 한다. 이러한 blister 형성을 없애기 위해서 Pd의 하부금속으로 NiCr을 도입하여 이중 금속 구조로 하였다⁶⁾.

Pd gate MISFET 수소센서는 장기간의 동작 시 감도의 저하가 생긴다. 이것은 Pd의 표면에 흡착된 수소가 산소와 반응하여 OH 쌍극자와 H₂O를 형성하여 수소와 Pd gate의 반응 면적을 덮고 있기 때문으로 생각된다. 이 현상은 칩 안에 내장형

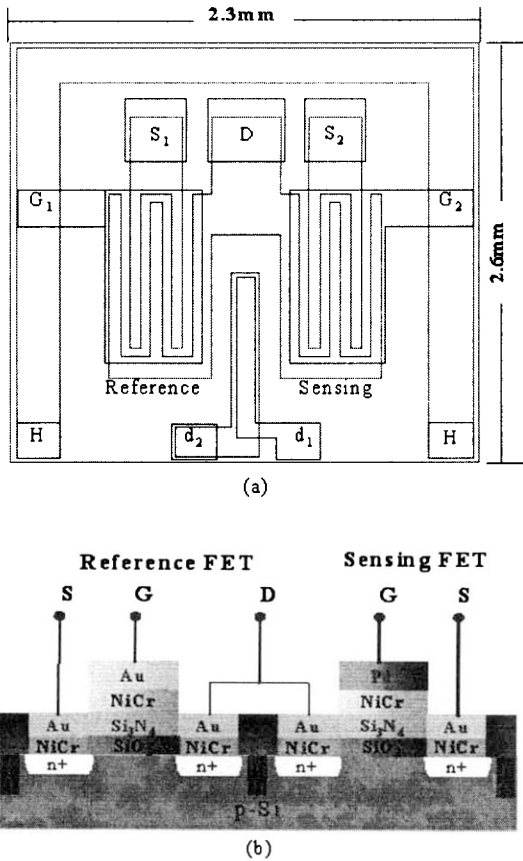


Fig. 1. (a) Schematic layout and (b) cross sectional view of differential MISFET type hydrogen sensor.

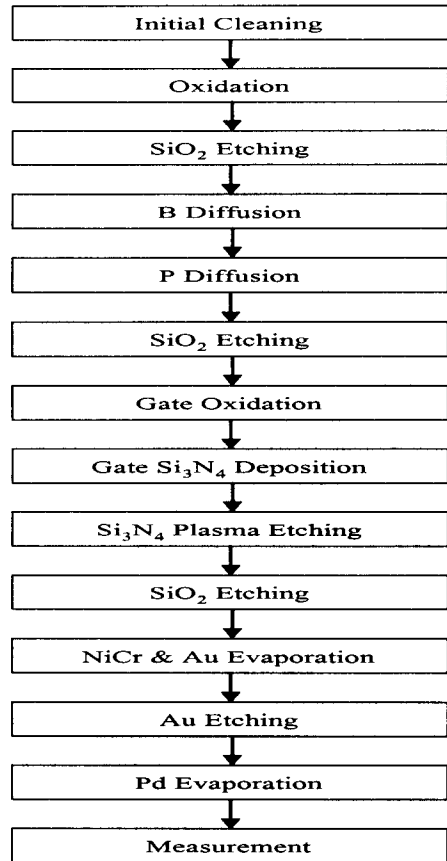


Fig. 2. process for Pd/ NiCr gate MISFET preparation.

히터를 같이 제작하여 제거할 수 있다.

Fig. 1.은 MISFET 고유의 드리프트와 온도에 의한 드리프트를 최소화하기 위해 Pd/NiCr gate 수소감지 FET와 Au/NiCr gate 기준 FET의 차동형 구조로 설계한 센서의 단면도 및 평면도이다. 사용된 마스크는 총 6장이 사용되었다. Fig. 2에 소자 제작 공정을 나타내었다. 수소센서 제작에 사용된 기판은 저항률이 $8\Omega \cdot \text{cm}$ 인 p형(100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. Drain(D) 및 Source(S_1 & S_2) 영역 형성을 위하여 액체 확산원(P_2O_5)를 도포한 후, 950°C 의 O_2 분위기에서 선확산(predeposition), 1100°C 의 H_2O steam 분위기에서 후확산(drive-in) 공정을 행하였다. 2중 gate 절연층은 건식산화 공정으로 형성한 500\AA 두께의

SiO_2 막과 저압 화학 기상 증착법(LPCVD : low pressure chemical vapor deposition)으로 형성한 500\AA 두께의 Si_3N_4 막을 이용했다.

수소감지 및 기준 FET의 gate 전극(G_1 & G_2)으로 사용된 Pd, Au, NiCr은 열저항증착기(thermal evaporator)를 이용하였으며, 그 두께는 각각 1000, 1000, 300\AA 이다.

Fig. 1(a)의 평면도에 표시된 H와 $d(d_1$ & $d_2)$ 는 센서 표면의 온도조절용 heater 및 온도 측정용 diode 이다.

2.2 실험 장치 및 측정회로 설계

Fig. 3은 감지센서의 특성을 조사하기 위한 측정 장치의 개략도이다. 챔버는 수소가스의 누출을

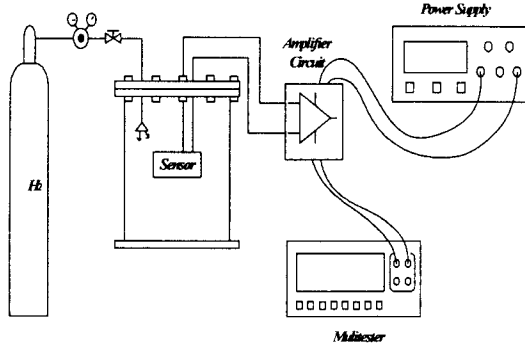


Fig. 3. Schematic diagram of measuring system.

방지하고 가스와 반응하지 않는 물질로 제작하였다. 챔버 내의 수소 가스량은 주사기로 주입한 후, 수소가스가 확산되어 균일하게 된 후 측정하였다.

Fig. 4은 입력 드리프트 및 수소응답을 측정하기 위한 회로도이다. 가변저항 R_B 를 조정하여 감지 FET와 기준 FET의 gate 전압을 일정하게 유지하고 수소가스를 투입하면 감지 FET의 게이트전압이 금속-절연막 계면에 생긴 쌍극자 수에 비례하여 감소하고 반면에 수소와 반응하지 않는 기준 FET의 gate 전압은 변하지 않는다. 그 전압차를 Fig. 4과 같은 차동형 회로로 구하면 수소 이외의 요인들을 제거하고 순수한 수소 반응만을 구할 수 있다. 감지 FET와 기준 FET의 등가 입력 드리프트는 단자 A 및 B에서 각각 직접 측정할 수 있고 수소응답은 단자 C에서 측정된다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5에 동작온도를 80°C로 유지하고 Pd/NiCr gate MISFET의 수소응답을 나타내었다. 수소농도에 따른 수소감지 FET 및 기준 FET의 문턱전압 변화의 차(ΔV)를 낮은 드리프트와 낮은 노이즈 특성을 가지는 연산증폭기(OP177)로 증폭하였다. Pd/Pt gate MISFET 센서는 600ppm 이상에서 거의 포화되어 고농도 수소 가스량을 분별할 수 없게 되지만, Pd/NiCr gate MISFET 센서는 1000ppm까지 비포화 감지특성을 보이고 있다.

Fig. 5의 결과로부터 감도와 수소분압에 대한 수

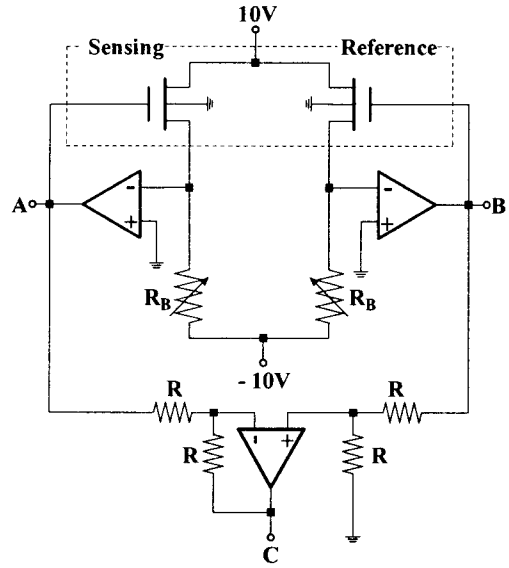


Fig. 4. The measurement circuit of the gate voltage and hydrogen response.

소응답을 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 $1/\Delta V$ 를 변압기 오일 내에서 수소분압의 역평방근 $1/(P_{H_2})^{1/2}$ 에 대해 나타내었다. ΔV 는 수소에 의한 문턱전압의 변화이다. 이 경우 아래의 식에 의해 감도의 역은 수소분압의 역평방근의 함수에 대해 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

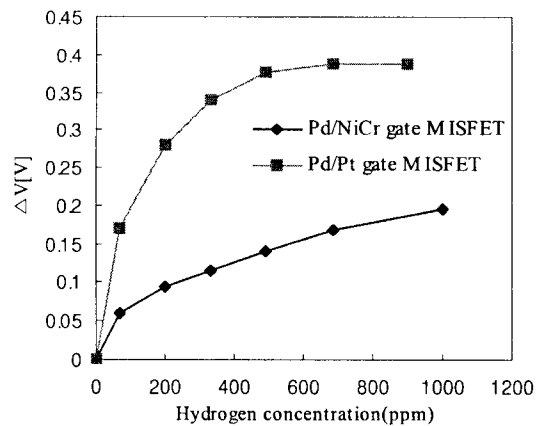


Fig. 5. Hydrogen response of the Pd/NiCr and Pd/Pt gate MISFET

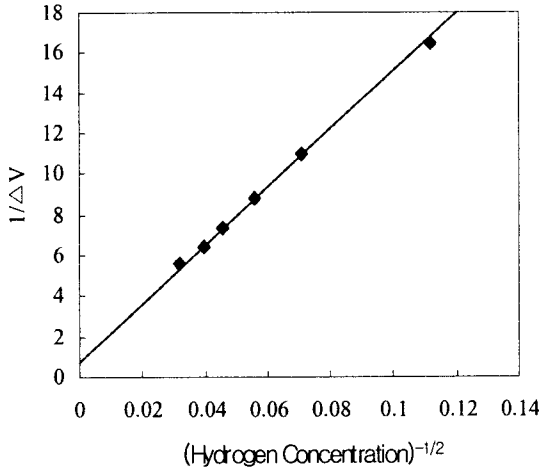


Fig. 6. The experimental results in Fig. 5 plot according to eq(1)

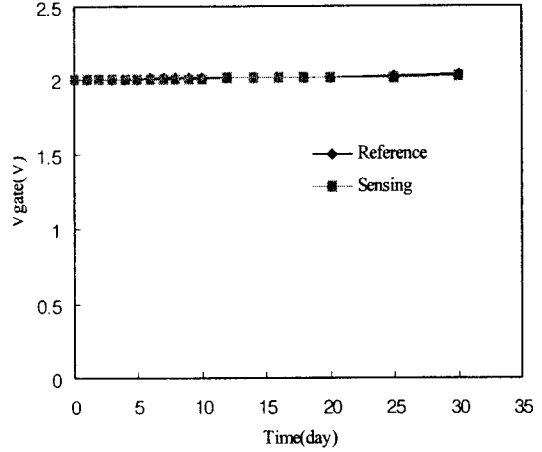


Fig. 8. Long-term stability of Pd/NiCr gate MISFET

$$\frac{1}{\Delta V} = \frac{1}{c \Delta V_{\max} (P_{H_2})^{1/2}} + \frac{1}{\Delta V_{\max}} \quad (1)$$

$1/(P_{H_2})^{1/2}=0$ 의 절편에서 ΔV_{\max} 는 700mV임을 알 수 있으며, 이는 Pd/NiCr gate에 수소가 최대 흡수 되었을 경우 문턱전압의 변화값이 된다. Fig. 7은 Pd/NiCr gate MISFET 센서의 온도에 따른 감지 FET 및 기준 FET의 gate 전압을 각각 나타낸 것이다.

Pd/NiCr gate MISFET의 NiCr은 기준 gate 금

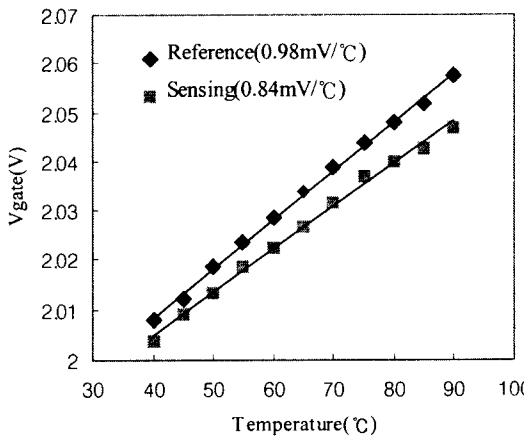


Fig. 7. Gate voltage-temperature characteristics of Pd/NiCr gate MISFET (Operating temperature : 80°C)

속(Au/NiCr)의 삽입금속과 같기 때문에 기준 gate 변화가 0.98mV/°C일 때 감지 gate의 변화는 0.84mV/°C로 차동형으로 만들었을 때 온도에 따른 드리프트가 거의 없다. 이같이 NiCr을 gate의 삽입 금속으로 사용함으로써, Au/NiCr gate MISFET는 수소가스에 반응하지 않으므로 기준 FET로 쓸 수 있었고, 또한 Pd/NiCr gate MISFET는 수소가스에 민감하게 반응함으로써 감지 FET로 사용할 수 있게 되었다. 또한 각 소자의 온도 드리프트도 유사하므로 차동 구동시킴으로써 온도변화에 대한 센서의 드리프트 현상을 제거할 수 있었다.

Fig. 8은 제작된 센서의 장기 안정도를 나타낸 것이다. 측정은 30일간 80°C를 유지하면서 행하였다.

전체적으로 감지 FET의 gate 전압은 35mV 상승하였고 기준 FET는 48mV 상승하여 비교적 안정한 특성을 나타내었다.

4. 결 론

Pd/NiCr gate MISFET형 수소센서를 제작하고 그 특성을 조사하였다. 이 센서는 공기 중의 수소 가스량을 장시간 연속적으로 감지하기 위해 설계 및 제조되었다. 기존에 제작된 Pd gate MISFET은 기존에 수소검출에 대한 장점을 가지

는 센서로 개발되었으나, 공기 중에서의 안정성과 600ppm이상의 고농도 감지가 어려운 단점이 있어 상용화에 어려움이 있었다. 따라서 센서의 공기 중 안정성과 고농도 감지를 위해서 감지금속으로 Pd/NiCr 이중 촉매금속을 이용하였다.

감지 FET와 기준 FET의 gate 금속에 공통으로 NiCr을 사용했기 때문에 차동 쌍으로 구성되어 온도변화에 대한 드리프트와 FET 고유의 드리프트를 거의 제거할 수 있었다. 수소 유입으로 인한 gate 전압의 드리프트를 줄이기 위해 건식 산화한 500Å의 SiO₂층위에 LPCVD법으로 Si₃N₄층을 500Å으로 성장하였고 Pd표면의 blister방지 와 고농도에서의 감도 향상을 위해 Pd와 절연막 사이의 삽입 금속 층으로 NiCr을 사용하였다.

측정결과 문턱전압의 변화는 200ppm에서 95mV, 500ppm에서 140mV, 1000ppm에서 200mV를 각각 나타내었다. 이는 Pd gate MISFET 센서의 감도 보다 낮으나 온도에 대한 안정도와 수소에 의한 드리프트에 대한 안정도가 좋고 고농도까지 측정할 수 있음을 알 수 있었다.

후 기

이 연구는 2004년도 한국에너지연구원 수소 프론티어 사업단 지원 사업으로 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) I. Lundström, S. Shivaramannd Sven sson : "A Hydrogen-Sensitive Pd- gate MOS Transistor", *J. Appl. Phys.*, vol. 46, 1975, pp. 3876-3881.
- 2) J. W. Simons and T. B. Flanagan : "Absorption Isotherms of Hydrogen in the Phase of the Hydrogen- Palladium System," *J. Phys. Chem.*, vol. 69, 1965, pp. 3773-3781.
- 3) R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl : "Adsorption of Hydrogen On Pd," *Surf. Sci.*, vol. 99, 1980, pp. 320 - 340.
- 4) I. Lundströ, A.Spetz, F. Winqvist, U. Ackelid and H. Sundgren : "Catalytic Metals and Field-Effect Devices - a Usful Combination", *Sensors and Actuators*, vol. B1, 1990, pp. 15-20.
- 5) I. Lundström, S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundqvist : "A Hydrogen - Sensitive MOS Field- Effect Transistor", *Appl. Phys. Lett*, vol. 26, 1975, pp. 55-56.
- 6) S.-Y. Choi, K. Takahashi, M. Esashi and T. Matsuo : "Low Drift Pd/Pt Gate MISFET Hydrogen Sensor", in *Dig. Annul Conf. IECE, Japan*, no. 313, 1985.
- 7) S. -Y. Choi, K. Takahashi, M. Esashi and T. Matsuo : "Stabilization of MISFET hydrogen Sensors", *Sensors and Actuators*, vol. 9, 1986, pp. 353-361.
- 8) F. Winqvist and I. Lundstrom : "Thin Metal Film - Oxide - Semiconductor Structures with Temperature-Dependent Sensitivity for Unsaturated hydroc- arbons" *Sensors and Actuators*, vol. 12, 1987, pp. 255-261.
- 9) T. S. Beak, J. G. Lee, S. Y. Choi : "Detection of Hydrogen from Gases Dissolved in Transformer Oil by Pd/Pt MISFET", *Transducer 95*, Stockholm, Sweden, 1995, pp. 749~751.
- 10) 백태성, 이재곤, 최시영 : "유중 용존 수소감지를 위한 Pd/Pt Gate MISFET 센서의 제조 와 그 특성", *센서학회지*, vol. 5 no. 4, 1996, pp. 41~46.
- 11) M. Armgarth and C. Nylander, " Blister Formation in Pd Gate MIS Hydrogen Sensors", *IEEE Electron Device Lett.*, vol. EDL-3, 1982, pp. 384-386.
- 12) K. Dobos, M. Armgarth, G. Zimmer and I. Lundstrom : "The Influence of Different

Insulators of Palladium Gate Metal
Insulator Semiconductor Hydrogen
Sensors", IEEE Trans. on Electron
Devices, vol. ED-31, 1984, pp. 508-510.

"Performance of Gas- Sensitive Pd-Gate
MOSFETs with SiO₂ and Si₃N₄ Gate
Insulators", Sensors and Actuators, vol 4,
1983, pp. 593-598.

13) K. Dobos, R. Strotma and G. Zimmer :