

감지막으로 Ta₂O₅를 이용한 정전용량형 수소 가스센서

최제훈¹, 김성진^{1,a}

¹ 경남대학교 전자공학과

Capacitive-type Hydrogen Gas Sensor Using Ta₂O₅ as Sensitive Layer

Je-Hoon Choi¹ and Seong-Jeen Kim^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Kyungnam University, Changwon 631-701, Korea

(Received October 30, 2013; Revised November 5, 2013; Accepted November 6, 2013)

Abstract: We investigated a SiC-based hydrogen gas sensor with metal-insulator-semiconductor (MIS) structure for high temperature process monitoring and leak detection applications. The sensor was fabricated by Pd/Ta₂O₅/SiC structure, and a thin tantalum oxide (Ta₂O₅) layer was exploited with the purpose of sensitivity improvement, because tantalum oxide has good stability at high temperature as well as high permeability for hydrogen gas. In the experiment, dependence of I-V characteristics and capacitance response properties on hydrogen gas concentrations from 0 to 2,000 ppm was analyzed at room temperature to 500°C. As the result, our sensor exploiting a Ta₂O₅ dielectric layer showed possibilities with regard to use in hydrogen gas sensors for high-temperature applications.

Keywords: SiC, Hydrogen sensor, Capacitive, MIS structure, Ta₂O₅

1. 서론

가스 센서에 관한 연구 [1-4]는 대기 중에 유해한 가스 검지를 비롯하여 산업에서 사용하는 다양한 가스의 누출검지, 인체의 건강 검진 및 환경 감시용으로 널리 진행되고 있다.

본 연구에서는 수소가스를 검지하기 위한 센서개발에 관한 것으로, 수소는 최근 화학, 석유, 식품, 반도체 등 다양한 산업 분야와 유가 상승으로 화석 연료의 대체 자원으로 주목 받고 있다. 또한 수소는 가스나 액체 상태로 쉽게 수송할 수 있고, 고압가스 혹은

액체수소로 저장하여 필요 시 사용할 수 있다. 더욱이 수소는 지구상에 무한정한 물을 분해하여 생산할 수 있으며, 수소의 사용 후에 생기는 생성물은 다시 물로 재순환되므로 친환경적이다. 하지만 수소가 대기 중에 4% 이상 누출되면 폭발 위험성이 높고, 금속의 부식에도 주요 원인으로 작용하고 있어, 수소가스를 취급할 때 가스 누출을 검지할 수 있는 센서가 필요하다.

한편 실리콘은 반도체 산업에서 널리 사용되는 소재이지만 상대적으로 1.1 eV의 작은 밴드 갭으로 인해 250°C 이상의 온도에서는 큰 누설 전류의 발생으로 사용이 제한된다. 이에 따라 실리콘을 대신할 고온용 반도체 [5-7]에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 주로 전력용반도체 소자에 이용되고 있는 SiC 반도체가 그 대상이 되고 있다. 특히 SiC 반도체 [8-10]는 고온에서도 우수한 열 전도성 (3~4.9

a. Corresponding author; sjk1216@kyungnam.ac.kr

W/cmK)과 화학적 안정성을 나타내고 있어 열악한 환경에서도 우수한 내구성을 가지는 것으로 알려지고 있다.

한편 기존의 수소 가스센서는 SnO₂와 TiO₂ 등의 금속산화물을 감지막으로 사용하여 주로 저항 (resistive)형 구조로 연구되어 왔다 [11-15]. 비교적 안정된 특성과 양호한 감도를 보여주고 있지만, 주로 저온용으로 제한될 뿐만 아니라 여전히 감도 개선이 필요한 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 유전율이 매우 높은 탄탈륨 산화 (Ta₂O₅)막 [16]을 이용하여 정전용량 (capacitive)형으로 센서를 제작하여 그 특성을 고찰해 보고자 한다. 이를 위해 SiC 반도체 기판을 이용한 금속-산화막-반도체 (MIS) 구조의 수소가스 센서를 제작하였다.

특히 금속산화막으로 금속 전극과 반도체를 분리한 MIS 구조는 고온에도 안정성을 갖는 중간 산화막으로 인해 고온에 적합하며, 다양한 금속 산화막으로부터 나타나는 고유의 가스 흡착 특성의 차이로 가스선택성을 향상시킬 수 있다.

2. 실험 방법

2.1 소자 제작

소자 제작을 위해 기판으로 고온에 적합한 4H-SiC (n-type) 웨이퍼를 선택하였으며, 1×1 cm² 크기로 자른 조각 시편을 사용하였다. 시편은 먼저 RCA 세척공정을 실시하여 표면을 세정한 후에 탄탈륨 산화막 (Ta₂O₅)을 형성하였다. 일반적으로 Ta₂O₅막을 형성하기 위해서는 2단계로 진행된다.

먼저 탄탈륨 (Ta)을 300 W 파워에서 2분간 스퍼터로 증착한 후에, 온도 500℃의 산소분위기에서 3분 동안 급속열처리(RTP) 공정으로 처리하여 그림 1(c)처럼 산화막을 형성하였다. 그리고 나서 시편의 아래면은 그림 1(d)와 같이 스퍼터를 이용하여 300 W의 파워로 10분 동안 Ni를 증착한 후에 950℃에서 1분 동안 추가로 RTP공정으로 처리하여 오믹 접합이 되도록 하였다. 마지막으로 앞면 전극을 만들기 위해 세도우 마스크 (shadow mask)를 사용하여 스퍼터링으로 팔라듐 (Pd)을 증착시켜 줌으로써 그림 1(e)와 같이 소자를 완성하였다. 그림 2는 소자의 단면구조 (a)와 상부에서 본 센서의 사진 (b)를 나타낸 것이다.

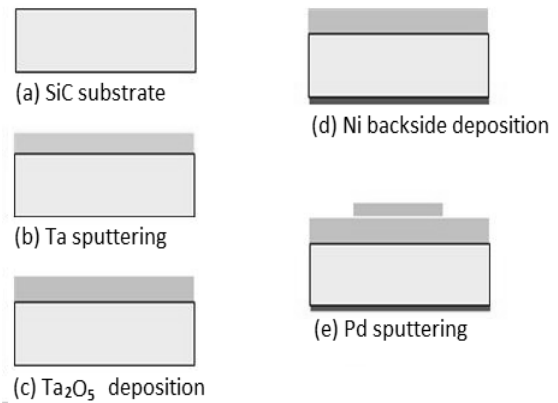


Fig. 1. Fabrication process of the hydrogen sensor.

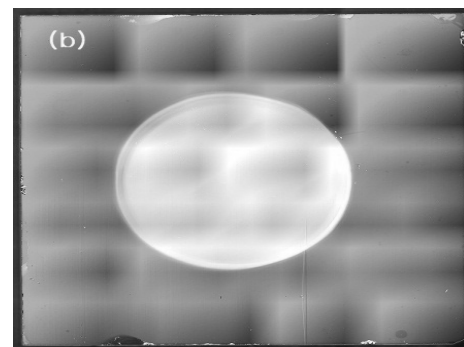
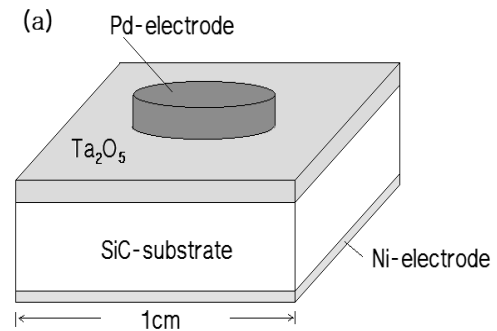


Fig. 2. Structure of (a) the sample and (b) photograph.

2.2 측정

온도를 가변할 수 있는 석영 튜브관으로 구성된 전기로를 이용하여 상온으로부터 300℃, 및 500℃의 온도에서 측정하였다. 주입할 수소가스 농도는 질량유

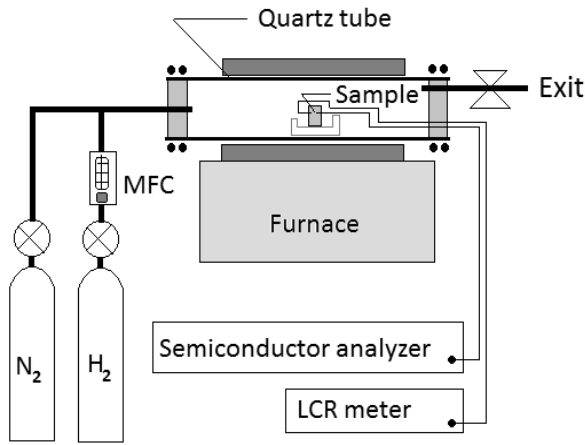


Fig. 3. A set of equipment for testing hydrogen sensors.

량제어기 (MFC)를 이용하여 500, 1,000, 1,500, 및 2,000 ppm의 4단계로 조절하였다. 센서의 응답 특성을 측정하기 위해 그림 3과 같이 반도체소자측정기와 LCR meter 장비로 구성된 일련의 측정도구를 이용하여 전류-전압특성 및 정전용량의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제작된 센서의 박막 구조를 확인하기 위해 SEM 측정을 하였으며, 그림 4와 같이 SiC 기판위에 두께가 약 120 nm인 탄탈륨 산화막 (Ta₂O₅)과 그 위에 두께가 약 160 nm인 팔라듐 (Pd) 전극이 형성된 것을 확인하였다.

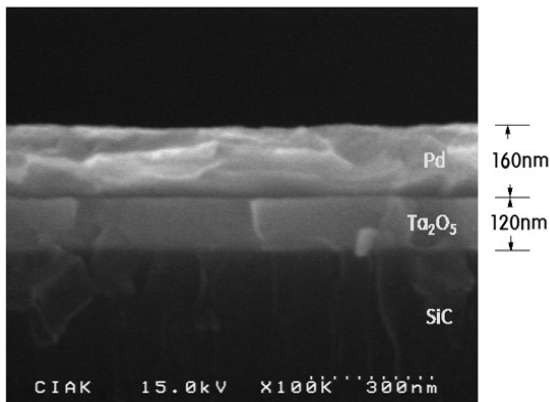


Fig. 4. SEM image of the sensor.

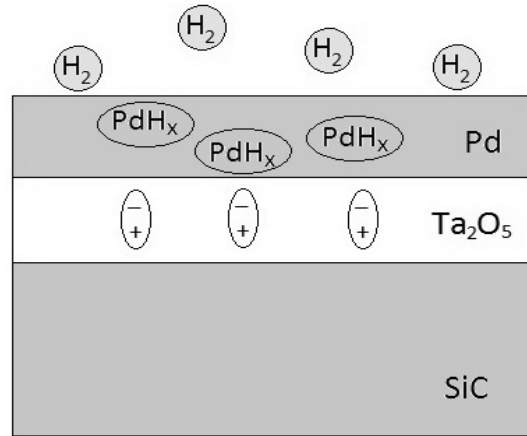


Fig. 5. The adsorption and penetration of hydrogen on the palladium metal.

Pd 전극은 수소가스를 선택적으로 흡수하여 팔라듐 수소화물 (palladium hydride)를 생성하고, 가역과정도 용이하여 예전부터 수소 센서의 소재로 사용되어 왔다. 반응 메카니즘은 그림 5와 같이 수소분자가 Pd 금속에 흡착되면, 금속의 촉매작용에 의해 2개의 수소이온으로 분해되어 팔라듐 수소화물 (PdH_x)을 형성한다. 여기서 x는 1보다 작은 값이며, 팔라듐 수소화물은 이온결합이 아니라 합금형태의 결합특성으로 이루어진다. 이렇게 형성된 팔라듐 수소화물은 전기적으로 전위 장벽높이를 낮추어 턴온 (turn-on) 전압을 낮추게 함과 동시에 Ta₂O₅막에 정전유도에 의한 분극전하를 추가로 생성함으로써 정전용량을 증가시킨다.

제작한 수소 가스 센서는 n형 SiC 기판상에 Ta₂O₅ 유전체 박막과 Pd 전극으로 구성되어 있다. 이를 에너지 밴드 구조로 나타내면, Pd의 일함수가 5.1 eV, Ta₂O₅의 전자 친화력 (electron affinity)은 약 3.5 eV, 밴드갭 에너지는 3.8~5.3 eV이고, SiC기판의 전자친화력은 약 4.1 eV이다 [17]. 여기에 SiC기판이 n형임을 고려한다면, 중간에 산화막이 있어도 SiC기판으로부터 Pd전극으로 향하는 장벽높이는 상대적으로 낮아 쇼트키접합 (Schottky contact)처럼 행동할 수 있다. 이는 실리콘 산화막의 경우, 전자친화력은 약 0.9 eV이고 밴드갭 에너지는 약 9 eV와 확실하게 그 차이가 비교된다. 따라서 SiC 반도체 기판으로부터 Pd 전극 쪽으로 전자의 이동은 비록 Ta₂O₅막이 막고 있어도, 실리콘의 MOS 구조와 달리 상대적으로 장벽높이

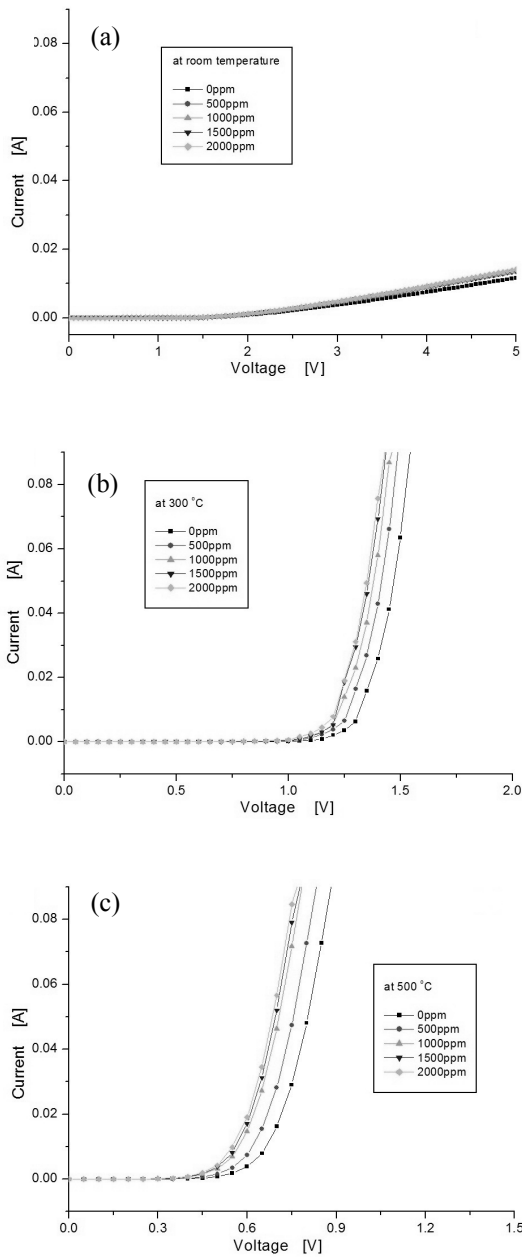


Fig. 6. Dependence of I-V curves on hydrogen concentrations according to temperatures, at (a) room temperature, (b) 300°C, and (c) 500°C.

가 낮아 높은 전압에서 전기 전도가 일어날 수 있다. 따라서 순방향 바이어스에서 그림 6(a)와 같이 상온에서 2 V 내외의 턴온 전압이 형성되었으며, 반면에 역방향 바이어스시에는 높은 전위 장벽으로 인하여 매우 작은 역포화 전류가 관측되었다. 한편 온도가

올라갈수록 턴온 전압은 감소하였다. 이는 순방향 전류 (I_F)-전압(V_F) 관계 식이 식 (1)처럼 주어지는 금속-반도체 (MS)접합의 열전자방출이론에 의해 설명할 수 있다.

$$I_F \propto AR^* T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_b - V_F)}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서 R은 리차드슨 상수, k는 볼츠만 상수, T는 절대온도, 그리고 ϕ_b 는 SiC 반도체로부터 Pd 금속전극으로 방향으로 전위장벽 높이를 의미한다. 즉, 온도가 증가하면, 순방향 전류 성분은 지수 함수적으로 증가하게 되므로 턴온 전압이 하강하게 된다.

본 실험에서는 300°C에서 대략적으로 1.2 V, 500°C에서 0.6 V으로 턴온 전압이 낮아졌다. 그리고 전반적으로 수소가스 농도에 따른 전류의 변화는 미비하였으며, 수소의 농도가 증가할수록 턴온 전압은 조금씩 감소하는 양상을 보였다. 이것은 수소가스의 농도에 비례하여, 흡착되는 수소이온에 의한 전기 쌍극자의 증가로 전위장벽이 낮아지는 효과에 기인하는 것으로 판단된다. Ta₂O₅막의 유전상수 값은 약 25 내외로 큰 강유전체로서, 수소분자를 잘 흡수하는 물질이다. 참고로 실리콘 산화 (SiO₂)막의 유전상수 값은 약 3.8이다. 우리는 고온에서 동작이 가능한 수소가스센서를 실험하기 위해 상온으로부터 500°C의 온도 범위에서 센서의 정전용량 변화 특성을 고찰하였다.

그림 7에서 나타난 바와 같이 (a) 상온, (b) 300°C, 및 (c) 500°C에서 0부터 2,000 ppm의 수소 농도에 대해 시간에 따른 정전용량의 변화를 측정하였다. 전체적으로 수소의 농도가 증가할수록, 센서의 정전용량은 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 Pd전극에 흡착되는 수소 농도의 증가에 기인한다고 볼 수 있다. 그리고 상온에서는 수소농도에 따른 정전용량의 변화가 작았지만, 온도가 증가할수록 정전용량이 크게 변화하였다. 이는 주위 온도가 높을수록 수소 가스 분자의 활동이 활성화되어 Pd 전극에 좀 더 강한 흡착이 일어난 것에 기인한다고 판단된다. 결과적으로 상온보다는 고온인 500°C에서 측정할 때, 정전용량의 변화는 상대적으로 크게 나타났으며, 최종치의 90% 이상에 도달하는 반응 시간 (response time)은 약 1분 내외로 나타났다. 한편, 500°C에서 감도 (S)는 식(2)와 같이 계산하였을 때, 약 9%의 정전용량 변화를 보였다.

$$S = \frac{\Delta C}{C_0} \times 100(\%) = \frac{C_{2,000} - C_0}{C_0} \times 100(\%) \quad (2)$$

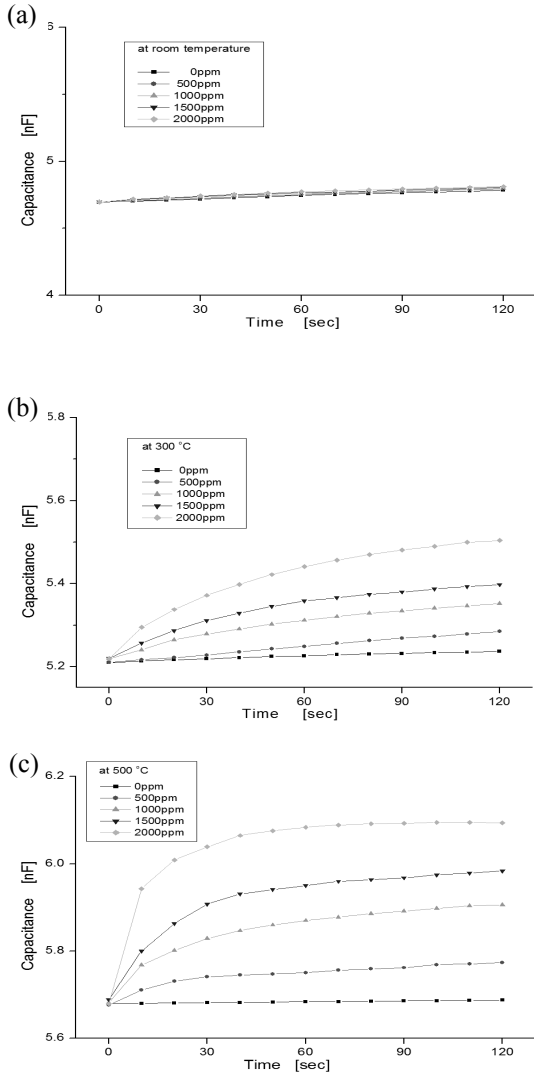


Fig. 7. Dependence of capacitance on hydrogen concentrations according to temperatures, at (a) room temperature, (b) 300°C, and (c) 500°C.

여기서 C_0 와 $C_{2,000}$ 는 각각 0과 2,000 ppm에서 측정된 정전용량을 나타낸다.

4. 결론

현재 석유화학산업이나 연료전지용 자동차에 수소가스가 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 자동차

엔진부와 같은 고온의 열악한 환경에서 사용이 가능한 수소가스 센서를 개발하고자 하였다. 이를 위해 고온에 적합한 SiC를 기판으로 사용하여 센서를 제작하였다. 제작된 센서는 MIS구조로서, 수소가스에 대한 반응이 우수한 물질로 알려진 Pd를 촉매 전극과 Ta₂O₅를 유전체 박막으로 사용하여 Pd(전극)/Ta₂O₅(유전체 박막)/SiC(반도체 기판)으로 제작하였다. 그리고 센서로부터 응답특성을 보기위해 전류-전압 특성 곡선과 정전용량의 변화를 측정하였다. 그 결과, 전류-전압 특성은 수소 가스농도의 증가에 따라 턴온 전압이 감소하는 양상으로 나타났지만, 변화폭은 거의 무시할 만큼 작았다. 한편 정전용량의 변화 특성은 전류-전압 특성에 비해 상당히 양호한 것으로 나타났다. 온도를 높일수록 감도가 증가하였으며, 고온인 500°C에서 감도가 가장 우수한 것으로 나타났다. 이것은 온도가 증가할수록 Pd 전극 내부로 수소가스의 흡착현상이 강하게 일어나 Ta₂O₅ 유전체 박막에 유전분극을 유발하는 것으로 해석할 수 있다.

결론적으로 Ta₂O₅ 유전체 박막은 지금까지 가스센서의 감지막으로 거의 사용된 적이 없는 유전체이지만, 이번 실험을 통해 수소가스를 검지할 수 있는 유용한 금속 산화막임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역 혁신 인력양성사업으로 수행된 연구 결과임.

REFERENCES

- [1] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, and R. P. Gupta, *Critical Rev. in Sol. Stat. and Mater. Sci.*, **29**, 111 (2004).
- [2] L. Promsong, and M. Sriyudthsak, *Sens. Actuators*, **B25**, 504 (1995).
- [3] S. J. Kim, *J. of IEEE Sensors*, **10**, 3505 (2009).
- [4] J. Kanungo, H. Saha, and S. Basu, *Sens. Actuat., B* **147**, 145 (2010).
- [5] R. N. Ghosh, and P. Tobias, *J. of Electron. Mater.*, **34**, 345 (2005).
- [6] A. L. Spetz, A. Baranzahi, P. Tobias, and I. Lundstrom, *Phys. Stat. Sol.*, **A162**, 493 (1997).

- [7] A. Trinchì, S. Kandasamy, and W. Wlodarski, *Sens. Actuat.*, **B133**, 705 (2008).
- [8] M. T. Soo, K. Y. Cheng, and A. Noor, *Sens. Actuat.*, **B151**, 39 (2010).
- [9] N. G. Wright, and A. B. Horsfall, *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 6345 (2007).
- [10] L. P. Martin, A-Q Pham, and R. S. Glass, *Solid Stat. Ion.*, **175**, 527 (2004).
- [11] V. Arakelyan, V. Galstyan, Kh.S. Martirosyan, G. Shahnazaryan, V. Aroutiounian, and P. Soukiassian, *Physica*, **E38**, 219 (2007).
- [12] A. Kumar, P. Zhang, A. Vincent, R. McCormack, R. Kalyanaraman, H. J. Cho, and S. Seal, *Sens. Actuat.*, **B155**, 884 (2011).
- [13] C. Lu, and Z. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 12561 (2010).
- [14] C. Loa, S. W. Tan, C. Y. Wei, J. H. Tsai, and W. S. Lour, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 313 (2013).
- [15] C. Lu, and Z. Chen, *Sens. Actuat.*, **B140**, 109 (2009).
- [16] C. Chaneliere, J. L. Autran, R. A. Devine, and B. Balland, *Mater. Sci. and Eng.*, **R22**, 269 (1998).
- [17] J. Robertson and C. W. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1168 (1999).