

High Sensitivity Hydrogen Sensor Based on AlGa_N/Ga_N-on-Si Heterostructure

AlGa_N/Ga_N-on-Si 이종접합 기반의 고감도 수소센서

June-Heang Choi¹, Min-Gi Jo¹, Hyungtak Kim¹, Ho-Kyoung Lee¹, Ho-Young Cha^{1†}
최준행¹, 조민기¹, 김형탁¹, 이호경¹, 차호영^{1†}

Abstract

Hydrogen energy has positive effects as an alternative energy source to overcome the energy shortage issues. On the other hand, since stability is very important in use, sensor technology that enables accurate and rapid detection of hydrogen gas is highly required. In this study, hydrogen sensor was developed on AlGa_N/Ga_N heterostructure platform using Pd catalyst where a recess structure was employed to improve the sensitivity. Temperature and bias voltage dependencies on sensitivity were carefully investigated using a hydrogen concentration of 4% that is the safety threshold concentration. Due to the excellent properties of AlGa_N/Ga_N heterostructure in conjunction with the recess structure, a very high sensitivity of 56% was achieved with a fast response speed of 0.75 sec.

에너지 고갈 문제에 대한 대처 방안으로 수소에너지는 직간접적인 긍정적 효과를 가져온 반면, 사용시 안정성이 매우 중요한 사항이기 때문에 수소가스에 대한 정확하고 빠른 감지를 가능하게 하는 센서 기술이 요구된다. 본 연구에서는 AlGa_N/Ga_N 이종접합 반도체 플랫폼을 활용하여 Pd 촉매 기반의 수소센서를 개발하였으며 감도를 높이기 위하여 식각 구조를 도입하였다. 온도 및 바이어스 전압이 센서의 반응도에 미치는 영향을 수소가스 위험도 최하한선 농도인 4% 수소 농도에 노출된 경우에 대하여 세심하게 분석하였다. AlGa_N/Ga_N 이종접합의 우수한 특성에 식각 구조가 도입된 결과 56%의 높은 반응도와 0.75 초의 빠른 응답 속도 성능을 달성하였다.

Keywords: AlGa_N/Ga_N heterostructure, Pd catalyst, sensitivity, hydrogen, recess

I. INTRODUCTION

화석 연료의 고갈로 인한 에너지 자원 문제를 해결하기 위해 최근 대체 에너지 자원인 수소에너지 연구 개발이 활발히 진행되고 있다 [1]. 수소는 산업용의 기초 소재로부터 일반 연료, 수소 자동차, 수소 비행기, 연료전지 등 현재 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용될 수 있다 [2]. 그러나 수소는 대기 중의 산소와 결합할 때 자연발화하거나 폭발하는 성질이 있기 때문에, 수소의 생산, 보관,

사용 과정에서 제반의 안전조치를 강구하여 수소의 누출을 방지하고 검지 할 수 있는 시스템이 갖추어 지지 않으면 수소연료의 광범위한 사용이 불가능한 위험 물질이다. 그러므로, 수소 누출을 검지할 수 있는 수소센서 개발의 중요성이 더욱 커지고 있다. 현재 많이 연구, 개발되고 있는 수소센서는 반도체식, 접촉 연소식, FET(Field-Effect Transistor)방식, 압전식, 열전식 등 다양한 기술이 존재한다 [3]-[6]. FET 센서는 반도체 제조 공정 기법을 이용하여 제작되므로, 대단히 정교하고 극소형 및 초경량으로 일시에 대량 생산이 가

Manuscript received November 10, 2018, Accepted January 16, 2019

¹ School of Electronic and Electrical Engineering, Hongik University, Seoul, Republic of Korea

† hcha@hongik.ac.kr

This paper is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International Public License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. This paper and/or Supplementary information is available at <http://journal.kepcoco.kr>.

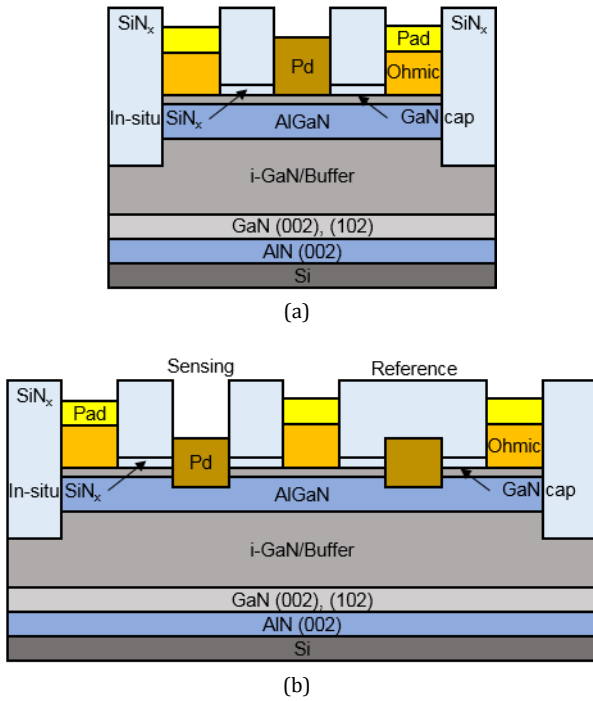


Fig. 1. Cross-sectional schematics of Pd-functionalized AlGaIn/GaN-on-Si hydrogen sensors: (a) conventional structure without recess, (b) recessed structure with a reference part.

능하다. 뿐만 아니라, FET 센서는 전계 효과를 이용하므로 감지소자의 입력 임피던스는 대단히 크고, 출력 임피던스는 비교적 작은 장점을 가지고 있기 때문에 매우 높은 반응도와 빠른 감지속도를 구현할 수 있다 [7].

기존의 실리콘 반도체와 비교하여 AlGaIn/GaN 이종접합 반도체는 넓은 에너지 밴드갭, 빠른 전자 이동도, 극한 환경과 고열에서의 안정성 등의 특성을 갖고 있기 때문에 다양한 환경에서 고신뢰도를 갖는 수소센서 재료로 적합한 물질이다 [8][9]. 특히 실리콘 기판에 성장이 가능하기 때문에 기타 고가의 화합물 반도체에 비하여 향후 재료의 가격 경쟁력도 충분히 가질 것으로 예상된다. 이러한 AlGaIn/GaN 이종접합을 이용한 반도체 FET 기반의 전기화학센서 구조에 Pt나 Pd 촉매를 사용하여 민감도와 반응 속도가 매우 우수한 특성을 갖는다는 연구 결과가 보고되고 있다 [10]-[12]. 본 연구에서는 저가의 실리콘 기판에 성장된 AlGaIn/GaN 이종접합 플랫폼 기반에 높은 수소 용해도와 확산도 특성을 갖는 Pd 촉매를 사용하였으며 이와 동시에 반응도 개선을 위하여 식각 공정을 도입한 전기화학 반응 수소센서를 개발하고 성능을 분석하였다.

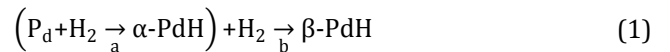
II. EXPERIMENTS

본 연구에서 식각 구조 도입에 따른 반응도 개선 가능

성을 확인하기 위하여 Fig. 1과 같이 식각 구조 유무에 따른 두 종류의 수소센서를 제작하였다. 사용된 AlGaIn/GaN-on-Si 웨이퍼 구조는 상부부터 10 nm의 in-situ SiNx 층, 4 nm의 GaN cap 층, 23.1 nm의 AlGaIn 층, ~500 nm의 i-GaN 층, ~4200 nm의 버퍼 층, ~2400 nm의 GaN ((002), (102)) 층, ~1500 nm의 AlN(002) 층이 Si(111) 기판에 성장된 구조를 가지고 있다. Fig. 1(b)는 본 연구에서 적용한 식각 공정을 통하여 Pd 촉매가 증착되는 영역의 GaN cap 층과 AlGaIn 층의 일부를 식각한 형상을 보여주고 있으며, sensing 부분과 더불어 Pd 촉매가 노출되지 않고 패시베이션 막으로 덮여 있는 reference 부분도 함께 구성되어 있다.

센서 제조 공정 과정은 다음과 같다. 용매 세정 후, 센서 활성화 영역은 Cl2/BCl3 계 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각 (Inductively Coupled Plasma Reactive-Ion Etching) 을 사용하였다. 옴믹 금속으로 Ti/Al/Ni/Au (= 20 nm/120 nm/50 nm/50 nm)를 증착 시킨 후 질소 분위기에서 800°C 에서 30 초 동안 급속 열처리 (Rapid Thermal Annealing)를 수행하였다. 측정된 접촉 저항과 면저항은 각각 $R_c = 0.98 \Omega\cdot\text{mm}$ 및 $R_{sh} = 820 \Omega/\text{sq}$ 이었다. 감지 영역은 $100 \times 20 \mu\text{m}^2$ 으로 정의되었으며 식각 구조를 도입한 Fig. 1(b) 센서의 경우 웨이퍼 표면으로부터 23 nm 깊이를 CF4 계와 Cl2/BCl2 계 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각을 사용하여 SiNx 층과 GaN cap 층 및 AlGaIn 층 일부를 각각 식각하였다. 수소 감지를 위한 촉매인 Pd은 전자빔 증착법 (E-beam evaporation)을 사용하여 30 nm 두께로 증착시켰다. Ti/Au (= 20 nm/400 nm) 금속 층을 패드 전극용으로 증착한 후 표면 보호와 reference 영역의 보호를 위하여 100 nm SiNx 막을 플라즈마 강화 화학 증착법 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)을 사용하여 증착시켰다. 마지막으로 패드 및 sensing 영역은 CF4 기반의 반응성 이온 식각을 사용하여 SiNx를 제거하였다. Fig. 1(b)의 경우 센서가 sensing 영역과 reference 부분으로 구성되어 있으며 reference 부분은 패시베이션 막으로 덮여져 있어서 가스 노출에 반응하지 않고 sensing 영역만 가스에 노출되도록 설계하였다.

제작된 수소센서를 다양한 챔버 온도 (100°C, 150°C, 200°C, 250°C 및 300°C)에서 수소의 노출 위험 기준 농도인 4%의 수소가스에 [13] 노출시키면서 실험을 진행하였다. 노출된 수소가 Pd에 흡수되면, Pd의 수소화 반응이 일어나게 되고, 동시에 PdHx의 상변태 반응이 일어나게 된다 [14].



Pd에 흡착된 수소의 확산과 화학반응으로 인해 AlGaIn 표면에서 쌍극자 효과가 발생하여 표면전위의 변화가 발생하게 된다. 상기 반응은 가역반응이어서 수소가 존재하지 않으면 초기 상태로 회복될 수 있는 반응이다.

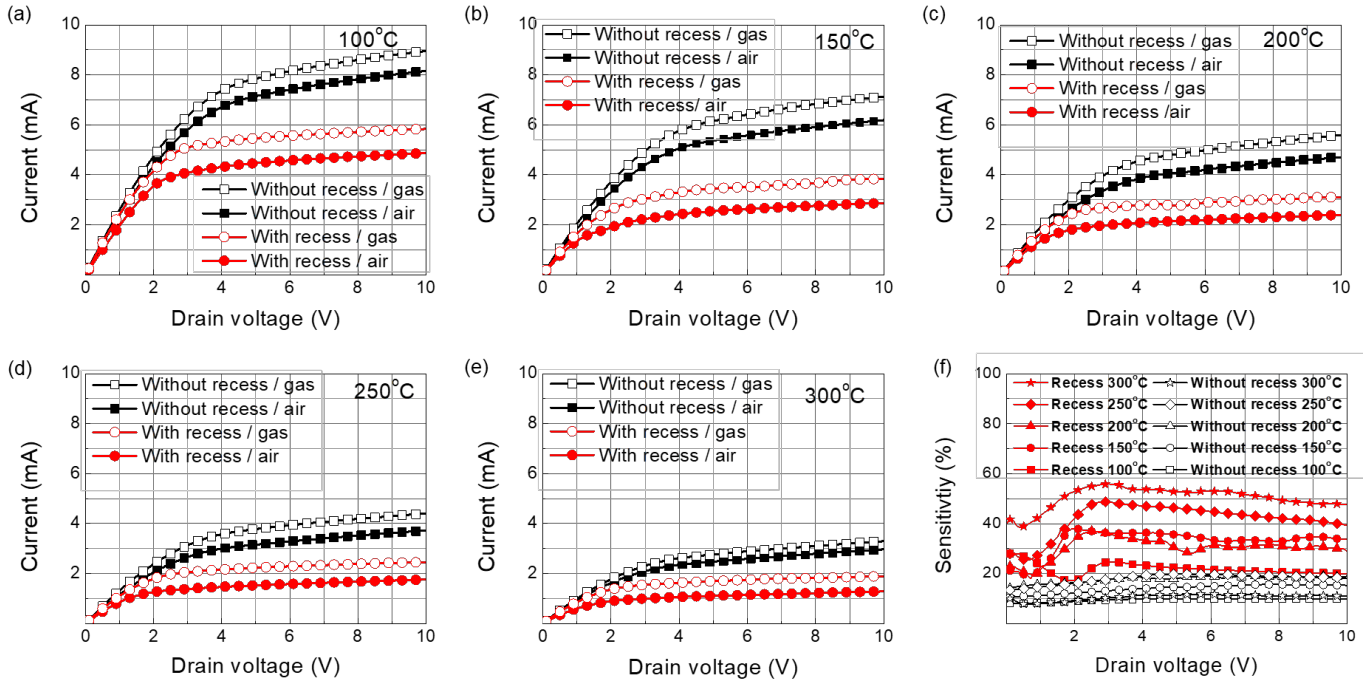


Fig. 2. Temperature dependent current-voltage characteristics of Pd-functionalized AlGaIn/GaN-on-Si hydrogen sensors fabricated with and without recess; (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C, and (e) 300°C. (f) sensitivity characteristics of Pd-functionalized AlGaIn/GaN-on-Si hydrogen sensors fabricated with and without recess as a function of temperature. A hydrogen concentration of 4 % was used for measurements.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Fig. 2(a)-(e)는 각기 다른 온도에서 수소가스 주입 유무에 따른 전류-전압 특성을 식각 구조가 없는 경우와 있는 경우에 대하여 비교한 그래프이다. 수소가스 주입의 경우 모든 온도에서 센서의 전류 값이 증가하였으며 이로부터 Pd-H 화학 반응으로 인하여 촉매 영역의 표면 전위가 감소되었음을 알 수 있다. 식각 구조를 갖는 센서의 경우 모든 온도 범위에서 전류 증가율이 식각 구조가 없는 센서에 비교하여 더 큰 것을 확인 할 수 있다. 센서의 민감도는 아래와 같이 정의되며 [11], Fig. 2(f)에서 식각 구조에 따른 민감도를 온도 별로 보여주고 있다.

$$\text{Sensitivity} = (I_{\text{gas}} - I_{\text{air}}) / I_{\text{air}} \quad (2)$$

실험한 모든 온도 범위에서 식각 구조를 가지고 있는 센서의 민감도가 우수한 것으로 나타났으며 이는 Pd 촉매에 혼입된 수소 원자의 쌍극자 효과에 의한 쇼트키 장벽의 강하가 식각 구조로 인하여 얇은 AlGaIn 장벽을 갖는 센서의 경우에 표면으로부터 AlGaIn/GaN 계면의 채널까지의 거리가 가깝기 때문에 더욱 민감하게 채널 전자의 양을 조절하기 때문이며 FET에서 트랜스컨덕턴스 (transconductance)의 값이 식각을 한 경우에 더 큰 현상과 동일하게 고려될 수 있다 [15]. 그리고, 고온으로 갈수록 민감도가 증가하는 현상은 온도가 증가함에 따라 Pd 표면에 용해되는 수소 원자의 총 수의 증가에 기인한 것으로 판단된다 [16]. 바이어

스 전압에 의한 영향을 살펴보면 약 3 V 정도에 최대 민감도를 나타내고 그 보다 높은 전압의 경우 변화가 없거나 오히려 약간 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이는 전류-전압 특성에서 전류포화 현상에 기인한 것으로 센서의 불필요한 대기전력 손실을 줄이기 위해서는 3 V 이상 전압을 가하지 않도록 하는 것이 바람직하다.

Fig. 3은 본 연구에서 제안하는 Fig. 1(b) 구조에 대하여 수소 노출에 따른 전류 변화를 reference와 sensing 영역에서 동시에 측정된 결과이다. 예상 되었듯이 reference 부분의 경우 가스 노출 전후의 전류의 변화가 거의 없으며 sensing 부분만이 가스 노출 유무에 따라 변하는 것으로 확인되었다. 여기에서 특이할 사항은 reference 부분의 전류값이 sensing 영역보다 높은 점인데 이는 SiNx 패시베이션 박막에 의한 표면전위의 감소에 따른 현상이다. 센서에서 reference 부분의 추가적인 기능은 reference 부분의 전류-전압 특성으로부터 온도를 역 추론할 수 있기 때문에 센서에 내장된 온도센서의 역할이다. 3V 측정조건에서 reference 전류에 대한 온도의 관계는 아래 Eq. (3)과 같다.

$$T [^{\circ}\text{C}] = 1.24 \times I^2 [\text{mA}] - 148.94 \times I [\text{mA}] + 544 \quad (3)$$

제작된 센서의 반응속도, 회복속도, 반복성을 측정하기 위해 인가전압을 3V로 고정하고 5 초동안 4% 수소에 노출시킨 후 대기에 노출 시켰을때의 전류변화 측정을 100 초의 주기로 각기 다른 온도 조건에서 반복 실험하였다. Fig. 4(a)에서 확인 할 수 있는 것과 같이 본 연구에서 제작된

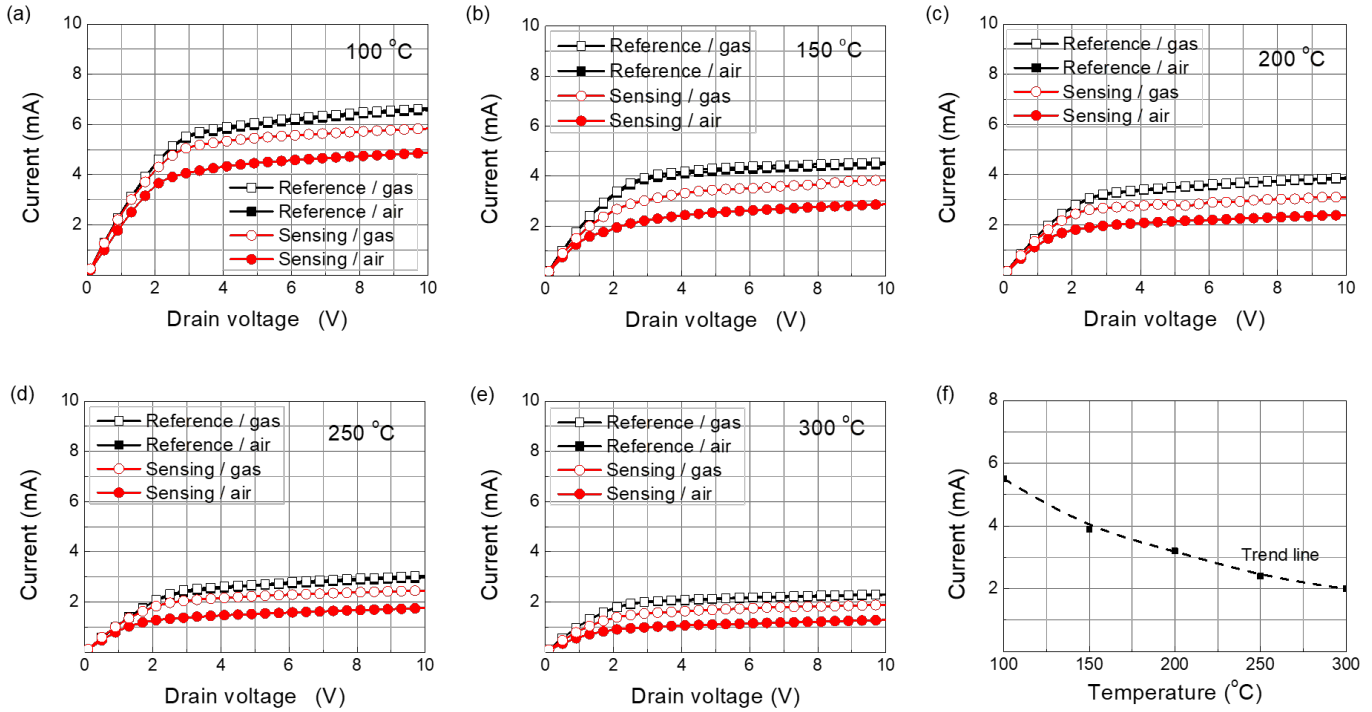


Fig. 3. Current-voltage characteristics measured at reference and sensing parts as a function of temperature with and without hydrogen injection (4 % H₂); (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C, and (e) 300°C. (f) temperature dependent reference current at 3 V.

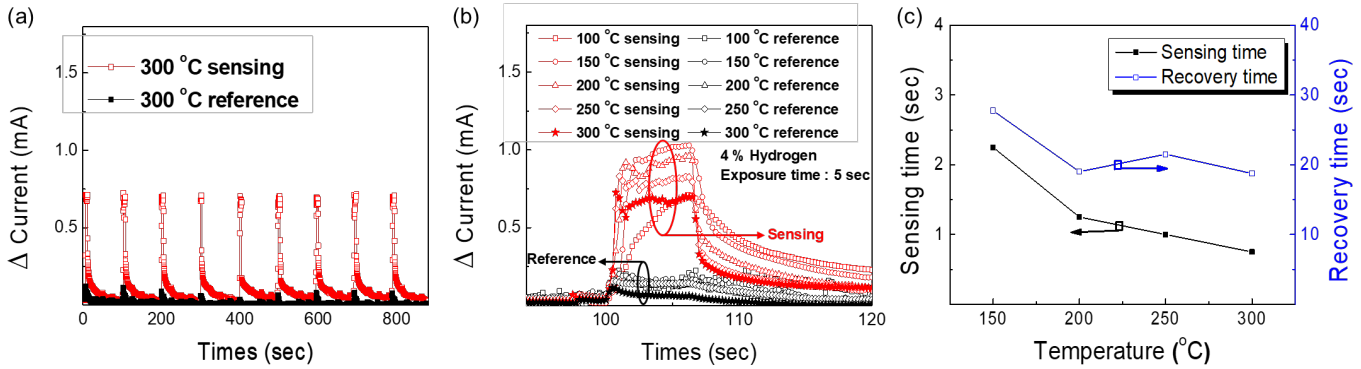


Fig. 4. (a) Repeatability characteristics of hydrogen sensor with a recessed sensing area at 300°C, (b) response and recovery characteristics of hydrogen sensor with a recessed sensing area at various temperatures, and (c) response and recovery times as a function of temperature.

센서는 수소가 차단되었을 때 초기 전류 레벨로 복구되는 우수한 반복 특성을 갖고 있음을 확인 할 수 있다. Fig. 4(b)는 수소가스에 노출전과 후의 전류변화 그래프를 확대한 그래프이다. 반응 시간은 응답 전류가 포화 전류의 90%에 도달하는 데 걸리는 시간으로 정의하였고, 회복 시간은 응답 전류가 최적화된 대기 전류의 10%에 도달하는 데 걸리는 시간으로 정의하였다. 온도 조건 100°C에서 수행된 실험의 경우 5 초동안의 수소 노출에서 전류가 아직 포화되지 않아 반응속도가 5 초 이상으로 예상된다. 실험 결과 300°C에서 가장 빠른 반응 및 회복 특성을 보였으며, 0.75 초의 반응시간과 18.75 초의 회복시간을 갖는 매우 우수한 센싱 성능이 확인되었다. 고온 조건에서의 우수한 반응성은 온도가 증가

함에 따라 초기 흡착 속도가 증가하게 되는 고체 표면의 반응 속도 충돌 이론에 의해 설명할 수 있다 [17].

상기 실험 결과와 반응 속도 충돌 이론에 근거하여 300°C 온도에서 가장 우수한 센싱 성능을 보였다. 기존의 실리콘 기반 전기화학 반응 센서의 경우 온도변화에 따른 전류-전압 특성변화가 심하고 성능이 감퇴되며 특히 고온에서 누설전류의 급증으로 인하여 300°C에서는 정상적인 동작이 불가능하다. 이러한 관점에서 볼 때, 본 연구에서 사용한 AlGaIn/GaN 이종접합 플랫폼의 경우 높은 전자이동도 특성을 갖기 때문에 빠른 반응속도, 빠른 회복속도 성능을 갖을 수 있을 뿐만 아니라 넓은 에너지 밴드갭 특성으로 인하여 고온에서 동작이 가능하므로 실리콘 기반 센서보다 높은 민

감도 및 우수한 반응 성능을 달성할 수 있으며, 추가적으로 고온의 극한 환경에서도 사용이 가능하다는 장점이 있다. 최근 보고된 실리콘 기반 수소가스센서의 성능 [18]-[20]과 비교하였을 때 본 연구 결과는 매우 빠른 반응 시간과 높은 민감도를 보이며, 특히 식각 구조를 도입함으로 인해서 민감도를 월등하게 개선할 수 있음을 보였다.

VII. CONCLUSION

AlGaIn/GaN-on-Si 이종 접합 반도체 재료를 사용하여 Pd 촉매 기능을 이용한 고감도 수소가스센서를 개발하였다. 센서의 Pd 촉매가 증착 될 부분을 채널에 가깝게 식각함으로써 민감도 개선을 확인하였고, 300°C 온도와 3 V 인가전압 조건에서 4%의 수소가스에 노출시켰을 때 56%의 높은 민감도와 안정된 반복성을 보였고, ~0.75 초의 반응 시간, ~18.75 초의 회복 시간을 갖는 우수한 성능을 달성하였다. 이번 AlGaIn/GaN-on-Si 가스센서 연구를 통해 개발된 센서는 높은 신뢰성과 극한 환경의 화학 플랜트 산업 및 수소연료전지 애플리케이션에 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Korea Electric Power Corporation (Grant: R18XA02) and Basic Science Research Programs (2016R1D1A1B03935445) through NRF.

본 연구는 한국전력공사 (Grant: R18XA02)와 NRF를 통한 기초 과학 연구 프로그램 (2016R1D1A1B03935445)에 의해 지원되었습니다.

REFERENCES

- [1] Debabrata Das, "Advances in biohydrogen production processes: An approach towards commercialization", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 34, September, 2009, pp.7349-7357.
- [2] Rajesh K. Ahluwalia, X. Wang, A. Rousseau, R. Kumar, "Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles", *Journal of Power Sources*, Vol. 130, May 2004, pp.192-201.
- [3] Chi-Hwan Han, Dae-Woong Hong, Il-Jin Kim, Jihye Gwak, Sang-Do Han, Krishan C. Singh, "Synthesis of Pd or Pt/titanate nanotube and its application to catalytic type hydrogen gas sensor", *Sensors and Actuators B*, Vol. 128, June, 2007, pp.320-325.
- [4] Sukon Phanichphant, "Semiconductor Metal Oxides as Hydrogen Gas Sensors", *Procedia Engineering*, Vol. 87, August, 2014, pp.795-802.
- [5] Woosuck Shin, Kiyohisa Imai, Noriya Izu and Norimitsu Murayama, "Thermoelectric Thick-Film Hydrogen Gas sensor Operating at Room Temperature", *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, November, 2001, pp.1232-1234.
- [6] Keiji Tsukada, Masatoshi Kariya, Tomiharu Yamaguchi, Thoshihiko Kiwa, Hironobu Yamada, Tsuneyoshi Maehara, Tadayoshi Yamamoto, and Shinsuke Kunitsugu, "Dual-Gate Field Effect Transistor Hydrogen Gas Sensor With Thermal Compensation", *Journal of Applied Physics*, Vol. 49, February, 2010, p024206.
- [7] Jongmin Shin, Yoonki Hong, Meile Wu, Youngjin Jang, Jun Shik Kim, Byung-Gook Park, Cheol Seong Hwang, and Jong-Ho Lee, "Highly Improved Response and Recovery Characteristics of Si FET-type Sensor Using Pre-bias", *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, February, 2017.
- [8] Hung-Ta Wang, T. J. Anderson, and F. Ren, "Robust detection of hydrogen using differential AlGaIn/GaN high electron mobility transistor sensing diodes", *Applied Physics Letters*, December, 2006, Vol. 89, No. 24, p24211.
- [9] Vladimir Dobrokhotov and D. N. McIlroy M. Grant Norton A. Abuzir, W. J. Yeh, Ian Stevenson, R. Pouy, J. Bochenek, M. Cartwright, Lidong Wang, J. Dawson, Miles Beaux, and Chris Berven 'Principles and mechanisms of gas sensing by GaN nanowires functionalized with gold nanoparticles', *Journal of Applied Physics*, May, 2006, Vol. 99, No.10, p104302.
- [10] Soohwan jang, Pyunhee Son, Jimin Kim, Sung-Nam Lee, Kwang Hyeon Baik "Hydrogen sensitive Schottky diode using semipolar (11-22)AlGaIn/GaN heterostructures", *sensors and Actuators B : chemical*, Vol. 222, January 2016, pp.43-47.
- [11] Kwang Hyeon Baik, Jimin Kim, Soohwan Jang, "Highly sensitive nonpolar a-plane GaN based hydrogen diode sensor with textured active area using photo-chemical etching", *sensors and actuators B: chemical*, Vol. 238, January 2017, pp.462-467.
- [12] J.-H. Choi, M.-G. Jo, S.-W. Han, H. Kim, S.-H Kim, S. Jang, J.-S. Kim and H.-Y. Cha, "Hydrogen gas sensor of Pd-functionalised AlGaIn/GaN heterostructure with high sensitivity and low-power consumption", *ELECTRONICS LETTERS*, Vol. 53, NO. 17, August 2017, pp.1200-1202.
- [13] Hai Le, Yi Liu, and M. SaM Mannan, "Lower Flammability Limits of Hydrogen and Light Hydrocarbons at Subatmospheric Pressures", *In. Eng. Chem. Res.*, 2013, Vol. 42, No. 3, pp.1372-1378.
- [14] M. Khanuja, S. Shrestha, B. R. Mehta, S. Kala, and F. E. Kruijs, "Magnitude and time response of electronic and topographical changes during hydrogen sensing in size selected palladium nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, No.1, July, 2011, p014318.
- [15] G. Chung, H.-Y. Cha and H. Kim, "Enhanced hydrogen sensitivity of AlGaIn/GaN heterojunction gas sensors by GaN-cap layer", *Electronics Letters*, 2018, Vol. 54, No. 14, pp.896-897.
- [16] A.L. Cabrera and R. Aguato-Soto, "Hydrogen absorption in palladium films sensed by changes in their resistivity" *Catalyst Letters*, Vol.24, No.(1-2), April, 1997, pp.79-83.
- [17] C. K. Kim, J.H. Lee, et al. 'Pd- and Pt-SiC Schottky diodes for detection of H2 and CH4 at high temperature', *Sens. actuators B*, June, 2001, Vol. 77, No. (1-2), pp.455-462.
- [18] Jin-Ho Yoon, Bum-Joon Kim, Jung-Sik Kim, "Sensing properties for a microhydrogen sensor with modified palladium film", *Sensors and Actuators B: Chemical*, October, 2013, Vol. 187, pp.540-545.
- [19] Bum-Joon Kim, Jung-Sik Kim, "Highly sensitive dual-FET hydrogen gas sensors with a surface modified gate electrode", *International journal of hydrogen energy*, September, 2015, Vol. 40, No. 21, pp.11756-11761.
- [20] Bharat Sharma, Jung-Sik Kim, "MEMS based highly sensitive dual FET gas sensor using grapheme decorated Pd-Ag alloy nanoparticles for H2 detection", *Scientific Reports* 8, 5902, April, 2018.