

# 고온에서 급속열산화법으로 형성된 탄탈륨산화막의 수소응답특성

## Hydrogen Response Characteristics of Tantalum Oxide Layer Formed by Rapid Thermal Oxidation at High Temperatures

김 성 진<sup>\*★</sup>

Seong-Jeen Kim<sup>\*★</sup>

### Abstract

Since silicon having a band gap energy of about 1.12 eV are limited to a maximum operating temperature of less than 250 °C, the sample with MIS structure based on the SiC substrate of wide-band gap energy was manufactured and the hydrogen response characteristics at high temperatures were investigated. The dielectric layer applied here is a tantalum oxide layer that is highly permeable to hydrogen gas and shows stability at high temperatures. It was formed by RTO at a temperature of 900 °C with tantalum. The thickness, depth profiles, and leakage current of the tantalum oxide layer were analyzed through TEM, SIMS, and leakage current characteristics. For the hydrogen gas response characteristics, the capacitance change characteristics were investigated in the temperature range from room temperature to 400 °C for hydrogen gas concentrations from 0 to 2,000 ppm. As a result, it was confirmed that the sample exhibited excellent sensitivity and a response time of about 60 seconds.

### 요 약

약 1.12 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 실리콘은 동작 온도가 250 °C 이하로 제한되어, 밴드갭 에너지가 큰 SiC 기판을 이용한 MIS(metal-insulator-semiconductor) 구조의 시료를 제작하여 고온에서 수소 응답 특성을 고찰하였다. 적용된 유전체 박막은 수소가스에 대해 침투성이 강하고 고온에서 안정성을 보이는 탄탈륨 산화막( $Ta_2O_5$ )으로, 스퍼터링으로 증착된 탄탈륨(Ta)을 900 °C의 온도에서 급속열산화법(RTO)으로 형성하였다. 이렇게 형성된 탄탈륨 산화막은 TEM, SIMS, 및 누설전류 측정을 통해, 두께, 원소들의 깊이 분포 및 절연특성을 분석하였다. 수소가스 응답특성은 0부터 2,000 ppm의 수소가스 농도에 대해, 상온으로부터 200와 400 °C의 온도에서 정전용량의 변화로 평가하였다. 그 결과, 시료로부터 감도가 우수하고, 약 60초의 응답 시간을 나타내는 특성을 확인하였다.

*Key words : hydrogen, SiC, SIMS, leakage current, capacitance, tantalum oxide*

\* Professor, Dept. of Electronic Engineering, Kyungnam University

★ Corresponding author

E-mail : [sjk1216@kyungnam.ac.kr](mailto:sjk1216@kyungnam.ac.kr), Tel : +82-55-249-2646

※ Acknowledgment

This work was supported by Kyungnam University Foundation Grant, 2022

Manuscript received Dec. 20, 2022; revised Dec. 23, 2022; accepted Dec. 26, 2022.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## I. 서론

오늘날 수소는 화학, 석유, 식품 및 반도체를 포함하는 많은 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 최근에는 연료전지를 포함한 수소 자동차 및 선박 등에 친환경 에너지원으로 관심이 증대되고 있으며, 미래의 수소 관련 산업은 수소 자동차(버스포함)를 비롯하여, 수소 충전소, 및 연료전지형 발전시설 등의 관련 산업으로 확대되고 있다. 그러나 수소를 활용하기 위해서, 몇 가지 장애물을 고려해야 한다. 본질적으로 수소는 공기 중에 4% v/v 농도 이상에서 가연성이 매우 높으며, 강철 및 기타 금속에 대한 부식의 주요 원인이 되기도 한다. 특히 고온에서 영향이 크게 나타난다. 따라서 수소 공급과 저장이 결합된 시설에서는 수소 가스 센서가 널리 요구되고 있다[1-3].

지금까지 금속 산화물, 전도성 폴리머, 나노 구조 또는 다공성 반도체등을 이용하여 다양한 유형의 수소 센서에 대해 연구되어 왔다[4-5]. 이 중 금속 산화막을 이용한 센서는 감도와 신뢰성이 좋아 널리 사용되고 있으며, 산화규소( $\text{SiO}_2$ ), 산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 등이 수소를 검출하기 위해 연구되어 왔다[6-7]. 금속산화막을 이용한 반도체 센서는 일반적으로 높은 감도와 빠른 응답 시간을 달성하기 위해 저항 방식으로 제작되었다[7]. 그러나 저항 방식의 센서는 온도 변화에 따라 별도의 보정이 필요하기 때문에 온도 변화가 큰 상황에서 사용하기에는 적합하지 않는 단점을 가지고 있다.

탄탈륨 산화막( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )은 약 25의 높은 유전 상수와 약 4.5 eV의 밴드갭 에너지를 갖고 있어, 밴드갭 에너지가 약 3.3 eV인 SiC 기판에 적합한 장벽 높이를 가질 뿐만 아니라, 수소 가스에 대한 높은 투과성과 우수한 내화학성 및 낮은 광 흡수성 등의 다양한 장점을 가지고 있다. 본 연구에서 탄탈륨 산화막은 SiC 기판에 스퍼터링된 탄탈륨(Ta)을 산소가 포함된 대기압 분위기에서 900 °C에서 수분간의 반응시간을 통하여 급속열산화법(RTO : rapid thermal oxidation)으로 형성하였다. 형성된 탄탈륨 산화막은 투과전자현미경(TEM : transmission electron microscopy), 이차이온질량분광법(SIMS : secondary ion mass spectrometry) 및 누설전류 측정 등을 통해, 박막의 두께, 원자들의 깊이 분포(depth profiles) 및 절연 특성을 평가하였다. 또한 수소가스 응답특성을 평가하기 위해, MIS(metal-insulator-semiconductor) 구조의 소자를 제작하여, 0부터 2,000 ppm의 수소가스 농도에 대해, 상온에서부터 400 °C까지 온도범위에서 정전용량의 변화 특성을 고찰하였다.

## II. 실험

### 1. 시료 제작

MIS(metal-insulator-semiconductor) 구조의 시료를 제작하기 위해 4H-SiC 반도체를 기판으로 사용하였다. SiC 시료는 세척을 한 후, 탄탈륨(Ta)을 1.2 cm × 1.2 cm 크기의 SiC 기판에 300 W의 전력으로 1 분 동안 스퍼터링으로 탄탈륨(Ta)을 증착한 후에, 대기압의 산소 분위기에서 온도 900 °C에서 2분 동안 급속열산화법(RTO)을 이용하여 탄탈륨 산화막( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )을 형성하였다. 다음 공정으로 후면 전극을 형성하기 위해, 300 W 전력에서 20 분동안 스퍼터링하여 니켈(Ni)을 증착하였으며, 니켈 전극을 안정화시키기 위해 950 °C에서 1분 동안 어닐링 공정을 수행하였다. 다음 공정으로 탄탈륨 산화막( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 박막 위에 팔라듐(Pd)을 증착하기 위해, 웨도우 마스크를 이용하여 스퍼터링하였다. 그림 1은 석영판 위에 제작된 시료 사진이며, 최종적으로 와이어 본딩과 함께 금(Au)으로 외부 전극 패드를 제작하였다.

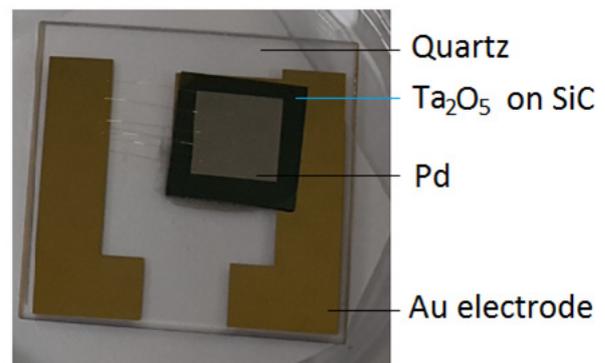


Fig. 1. Top-view image of the sample.

그림 1. 시료의 단면 사진

### 2. 정전용량 측정

그림 2는 고온에서 수소 응답 특성을 관측하기 위해 제작된 고온용 항온 장치의 사진이다. 고온에서 수소 응답특성을 측정하기 위해, 챔버내에 온도는 상온으로부터 400 °C 범위로 조절하였으며, 수소 농도는 0부터 2,000 ppm까지 변화하였다. 챔버의 직경은 75 mm으로 석영 튜브로 제작되었으며, 수소농도에 따른 시료의 정전용량 변화를 측정하기 위해, LCR 미터를 이용하였다. 수소 가스는 수소 질량유량제어기(MFC)를 통해 조절하였으며, 수소 가스에 노출되기 전에 챔버는 질소 가스로 세정하였다.

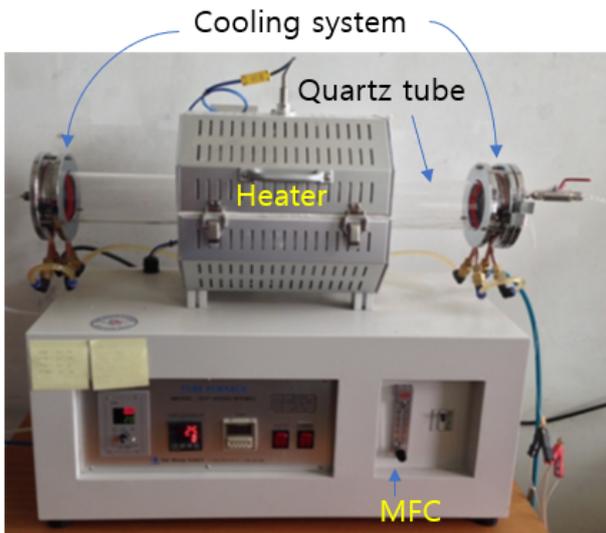


Fig. 2. The thermostat for high temperature with gas injection.

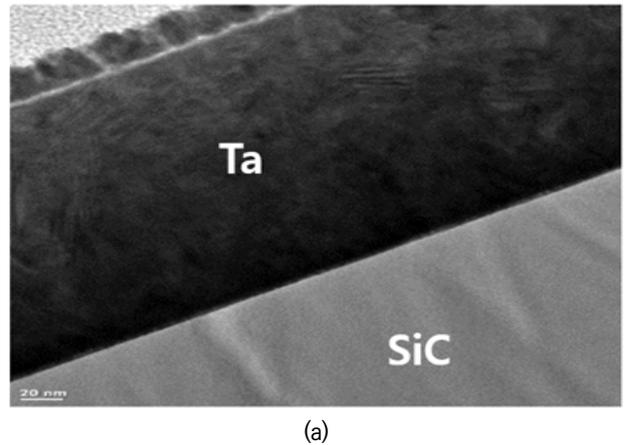
그림 2. 가스주입이 가능한 고온용 항온장치

### III. 결과 및 논의

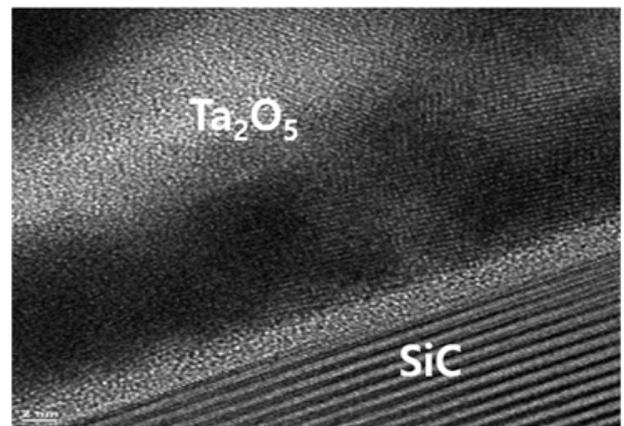
유전체인 금속산화막으로 구성된 반도체 센서에서 유전체 박막은 소자의 전기적으로 안정된 동작을 위해 중요하다. 유전체 박막은 반도체 기판과 금속 전극을 분리함으로써, 절연 뿐만 아니라 소자의 온도 상승을 억제하는 역할을 한다.

본 실험에서는 탄탈륨(Ta)을 SiC 기판위에 증착한 후에, 900 °C에서 급속열산화법(RTO)를 통해 약 200 nm 정도의 두께를 가진 탄탈륨 산화막을 형성하려고 시도하였다. 그림 3은 RTO의 공정 전·후의 시료에 대한 투과현미경(TEM) 사진의 결과이다. 그림 3(a)는 SiC 기판에 300 W의 전력으로 1분 동안 스퍼터링으로 증착한 탄탈륨(Ta)을 나타낸 TEM 사진이며, 두께가 약 150 nm내외의 탄탈륨이 증착된 사실을 확인할 수 있다. 그림 3(b)는 대기압의 산소분위기에서 900 °C의 온도에서 2분간 RTO로 처리된 후, 형성된 탄탈륨 산화막을 보여주는 TEM 사진이다. RTO 공정후에 탄탈륨 산화막의 두께는 약 250 nm정도로 균일하게 성장한 사실을 알 수 있었다.

일반적으로 탄탈륨 산화막( $Ta_2O_5$ )은 반응성 스퍼터링(reactive sputtering), 화학 기상 증착(CVD) 및 펄스 레이저 증착법으로 형성할 수 있다. 그러나 스퍼터링이나 CVD 등의 저온공정으로 형성된 유전체 박막은 신뢰성과 안정성 면에서 고온의 열산화법으로 형성된 박막에 비해 그 특성이 떨어진다. 우리는 스퍼터링 공정으로 증착



(a)



(b)

Fig. 3. Cross-sectional TEM images of (a) as-deposited Ta and (b) tantalum oxide ( $Ta_2O_5$ ) layer after RTO on SiC substrate.

그림 3. SiC 기판위에 (a) 증착된 Ta과 (b) RTO 공정 후에 탄탈륨 산화막( $Ta_2O_5$ )의 TEM 사진

된 Ta 박막에 RTO 공정 후, 정상적으로 탄탈륨 산화막으로 변했는지 확인하기 위해 이차이온질량분광(SIMS : secondary ion mass spectrometry) 측정을 진행하였다. 그림 4는 900 °C의 온도에서 RTO 전·후에 SiC 기판에 산소(O)와 탄탈륨(Ta) 원자의 깊이 분포(depth profile)를 나타낸 SIMS 측정 결과이다. 그림 4(a)는 원자 질량이 16인 산소(O)에 대한 분포(depth profile)를 나타낸 것으로 RTO 공정후에 표면에서 약간 뭉친 양상을 보였지만, 전체적으로 산소의 분포(depth profile)는 균일하였으며, RTO공정 후에 산소의 분포가 약 250 nm까지 확대됨을 알 수 있다. 그림 4(b)는 원자 질량이 181인 탄탈륨(Ta)의 깊이 분포에 관한 것으로, 두께가 약 250 nm까지 형성됨을 알 수 있다. 또한 탄탈륨의 분포는 계면 혹은 가장자리에 축적되지 않고, 전체적으로 안정하고 균일하게 분포함을 알 수 있었다.

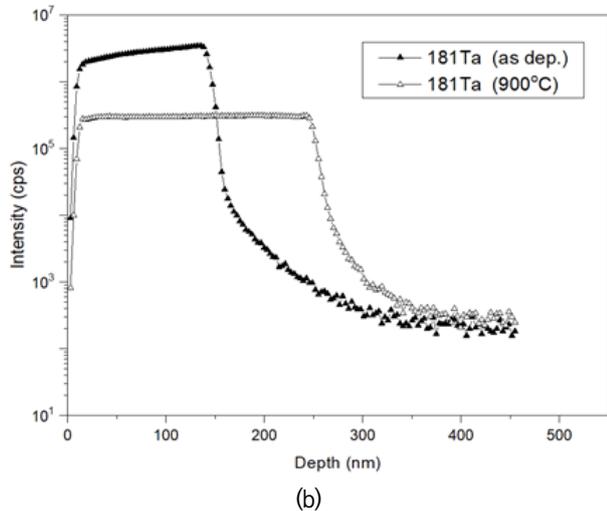
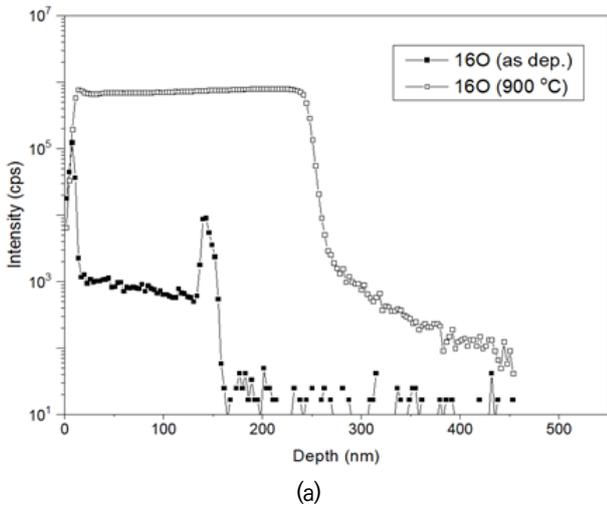


Fig. 4. depth profiles of SIMS of Ta (a) and oxygen (b) atoms before and after the RTO process.

그림 4. RTO 공정 전후의 탄탈륨 (a)과 산소 (b) 원자의 SIMS 깊이 분포도

그림 5는 SiC 기판 위의 팔라듐(Pd) 전극과 탄탈륨산화막(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)으로 구성된 MIS 구조의 시료에 대해 누설 전류를 측정된 전류-전압(I-V) 특성곡선이다. 바이어스 전압은 0부터 -50 V까지 인가하였으며, 인가 전압의 극성은 팔라듐(Pd) 전극을 기준으로 한 것이다. 시료의 항복 전계(breakdown field)는 약 1.5 MV/cm인 것으로 나타났으며, 누설 전류는 -35 V 이상에서 높아지는 것으로 나타났다. 일반적으로 센서의 동작 전압이 10 V 이하임을 고려할 때, 10 V 이하의 전압에서 누설전류는 10<sup>-9</sup> A 정도로 무시할 만큼 작았다.

고온에서 동작이 가능한 수소가스센서를 실험하기 위해, 상온으로부터 400 °C의 온도 범위에서 시료의 정전용량 변화특성을 고찰하였다. 수소농도는 0부터 500, 1,000 및 2,000 ppm으로 단계별로 조절하여 측정하였

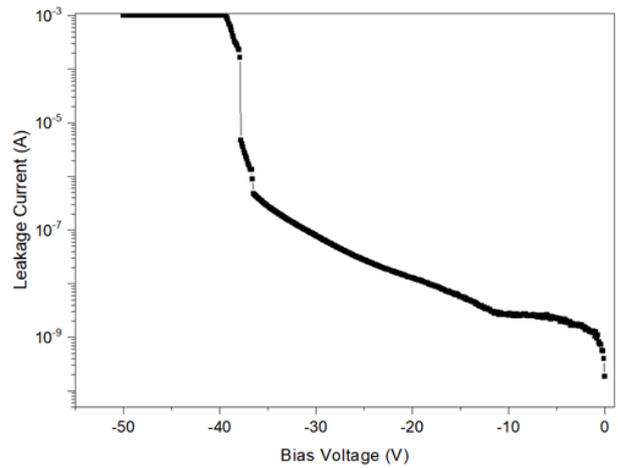


Fig. 5. Leakage current characteristics of the sample.

그림 5. 시료의 누설 전류 특성

다. 그 결과, 상온에서는 거의 응답특성에 대한 변화가 발생하지 않았다. 그림 6은 주변온도가 각각 (a) 200 °C 와 (b) 400 °C일 때, 0부터 2,000 ppm의 수소 농도 범위에 대해 가스 노출 후에 시간에 따른 정전용량의 변화를 측정된 결과를 보여주고 있다. 결과 값은 상온에서 수소농도가 0 ppm일 때, 측정된 정전용량을 기준치(C<sub>0</sub>)로 하여, 수소 농도의 증가에 따른 정전용량의 변화율을 나타낸 것이다.

$$Rate = \frac{C}{C_0} \times 100(\%)$$

전체적으로 수소의 농도가 증가할수록, 시료의 정전용량은 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 주위 온도가 높을수록 수소 가스 분자의 활동이 활성화되어 팔라듐(Pd) 전극에 좀더 강한 흡착이 일어난 것에 기인한다고 판단된다. 그림 6(a)은 200 °C에서 측정된 결과이며, 정전용량의 변화는 2,000 ppm의 수소농도에서 약 5%의 증가율을 보였다. 그림 6(b)는 400 °C에서 측정된 결과이며, 정전용량의 변화는 크게 증가하여 약 60%의 증가율을 나타냈다.

결과적으로 고온인 400 °C에서 측정할 때, 정전용량의 변화는 상대적으로 크게 나타났으며, 최종 값의 90%까지 도달하는 반응시간(response time)은 약 1분 내외로 나타났다.

저항형 소자에 비해 정전용량형 소자는 주변 온도에 대한 의존성이 낮은 장점을 가지고 있다. 그림 7은 수소 가스에 노출된 후 120 초가 경과한 후에 측정된 정전용량의 실제 값이다. 상온에서 수소농도가 0 ppm일 때, 시료의 정전용량은 약 130 nF이었다. 상온에서는 수소

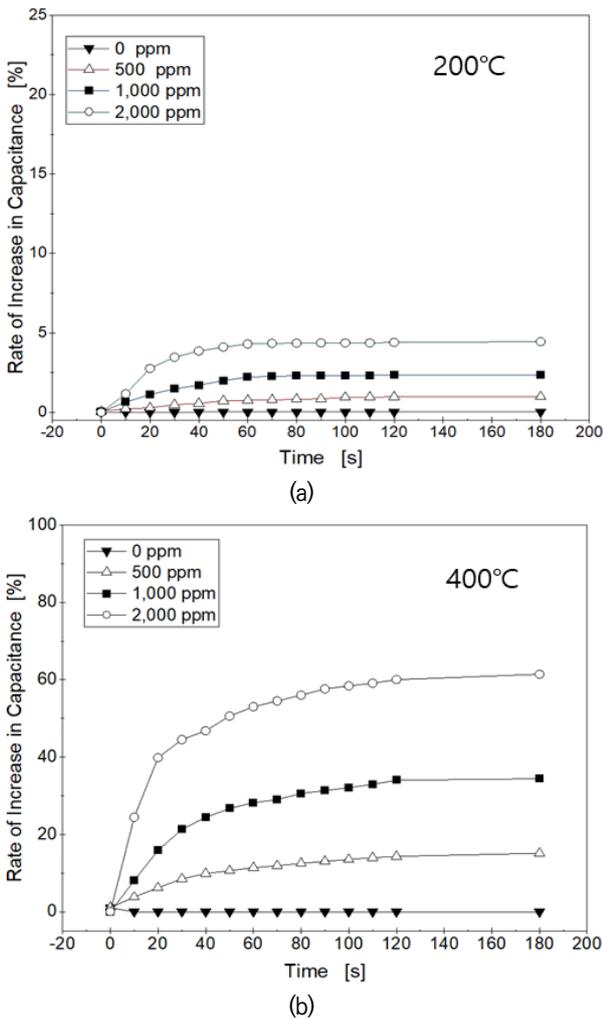


Fig. 6. The rate of increase in capacitance according to the temperature of 200 (a) and 400°C (b).

그림 6. (a) 200와 (b) 400°C의 온도에 따른 정전용량의 증가율

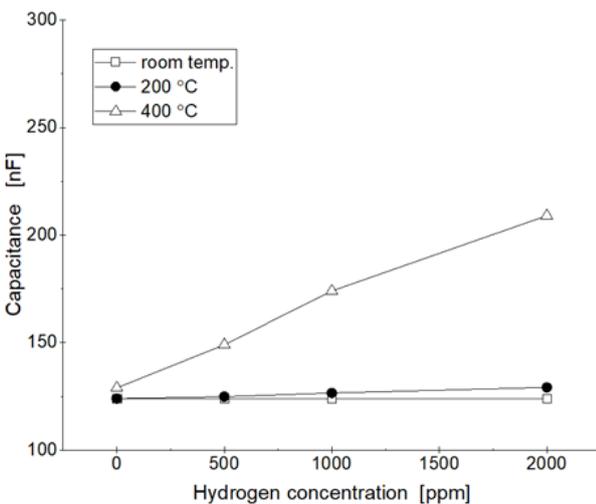


Fig. 7. Change in capacitance for hydrogen concentration at each temperature.

그림 7. 각 온도에서 수소농도에 대한 정전용량에서 변화

농도가 증가하여도 정전용량의 변화는 거의 일어나지 않은 반면에, 온도가 200 및 400 °C의 고온에서는 정전용량이 증가하는 변화를 보였다. 측정온도가 400 °C일 때, 2,000 ppm의 수소농도에 대해 정전 용량은 약 210 nF으로 증가하였다.

#### IV. 결론

본 연구는 고온에서 동작할 수 있는 반도체 소자에 관한 것으로, 전기적 안정성이 높은 급속열산화법(RTO)으로 형성한 탄탈륨 산화막( $Ta_2O_5$ )을 이용하여, Pd/ $Ta_2O_5$ /SiC의 MIS구조로 구성된 시료를 제작하여, 고온에서 수소 응답 특성을 고찰하였다. 급속열산화법으로 형성된 탄탈륨 산화막은 TEM, SIMS 및 누설전류 측정을 통하여, 두께, 원소들의 깊이 분포, 그리고 절연특성을 분석하였다. 또한 0부터 2,000 ppm의 수소농도에 대해 상온으로부터 고온인 400°C까지 수소 응답 특성을 평가하였다. 그 결과, 400°C의 온도에서 2,000 ppm까지 수소 가스의 농도를 변화시켰을 때, 정전용량의 변화율은 안정적으로 약 1,000 ppm당 30%정도로 증가하였으며, 응답시간은 약 60 초로 나타났다. 따라서 본 연구를 통해 고온에서도 안정적으로 동작할 수 있는 센서의 개발 가능성을 확인하였다.

#### References

- [1] S. Phanichphant, "Semiconductor metal oxides as hydrogen gas sensors," *Procedia Engineering*, vol.87, pp.795-802, 2014. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.677
- [2] J. Yu, G. Chen, C. Li, M. Shafiei, J. Ou, J. Plessis, K. Kalantar-zadeh, P. Lai, W. Wlodarski, "Hydrogen gas sensing properties of Pt/ $Ta_2O_5$  Schottky diodes based on Si and SiC substrates," *Sens. Actuator B Chem.* vol.172, pp.9-14, 2011. DOI: 10.1016/j.proeng.2010.09.069
- [3] W. M. Tang, C. H. Leung, and P. T. Lai. "Effect of  $N_2$ -annealing conditions on the sensing properties of Pt/ $HfO_2$ /SiC Schottky-diode hydrogen sensor," *Thin Solid Films*, vol.519, pp.505-511, 2010.
- [4] K. Shimizu, I Chinzei, H. Nishiyama, S. Kakimoto,

S. Sugaya, H. Yokoi, and A. Satsuma, "Hydrogen sensor based on WO<sub>3</sub> subnano-clusters and Pt co-loaded on ZrO<sub>2</sub>" *Sens. Actuators B.*, vol.134, pp.2618-2624, 2008.

DOI: 10.1016/j.snb.2008.06.004

[5] J. Kanungo, H. Saha, S. Basu, "Effect of porosity on the performance of surface modified porous silicon hydrogen sensors," *Sens. Actuator B Chem.* vol.147, pp.145-151, 2010.

DOI: 10.1016/j.snb.2010.03.001

[6] C. Lu and Z. Chen, "High-temperature resistive hydrogen sensor based on thin nanoporous rutile TiO<sub>2</sub> film on anodic aluminum oxide," *Sens. Actuator B.*, vol.140, pp.109-115, 2009.

DOI: 10.1016/j.snb.2009.04.004

[7] C. Loa, S. W. Tan, C. Y. Wei, J. H. Tsai, and W. S. Lour, "Sensing properties of resistive-type hydrogen sensors with a Pd-SiO<sub>2</sub> thin-film mixture," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol.38, pp.313-318, 2013.

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.051

---

## BIOGRAPHY

---

### Seong-Jeen Kim (Member)



1983 : BS degree in Electrical Engineering, Korea University.  
 1985 : MS degree in Electrical Engineering, Korea University.  
 1993 : PhD degree in Electrical Engineering, Korea University.

1994~2021 : Professor, Dept. of Electronic Engineering, Kyungnam University.

2016~2107 : The dean of engineering, Kyungnam University.