

## SiC 쇼트키 장벽 다이오드를 이용한 CO 가스 감지 특성에 관한 연구

김창교<sup>1\*</sup> · 노일호<sup>1</sup> · 조남인<sup>2</sup> · 유흥진<sup>3</sup> · 기창진<sup>4</sup>

### A study on CO gas sensing characteristics using SiC Schottky diodes

C. K. Kim<sup>1\*</sup>, I. H. Noh<sup>1</sup>, N. I. Cho<sup>2</sup>, H. J. Yoo<sup>3</sup> and C. J. Kee<sup>4</sup>

**요약** 고온용 마이크로 전자소자를 이용한 일산화탄소 가스센서를 개발하였다. 100-300°C의 영역에서 가스 감지 특성을 조사하였다. 센서의 가스 감도는 높고, 감지속도는 빠르고 센서는 재현성을 보여 주었다. Pt-SiC 및 Pt-SnO<sub>2</sub> 다이오드는 표준 반도체 공정을 이용하여 제작하였다. CO 가스 감지 특성은 정상상태 및 과도 상태의 조건아래에서 I-V 및 ΔI-t법을 이용하여 CO 가스 농도와 온도의 함수로서 분석하였다. Pt-SnO<sub>2</sub> 촉매 층을 갖는 소자의 가스 감도가 Pt 게이트만으로 이루어진 소자보다 높았다. 실험 결과는 SnO<sub>2</sub> 층이 Pt 막의 촉매 반응을 향상시키는 것을 보여주었다.

**Abstract** A high temperature tolerant microelectronic-based carbon monoxide(CO) gas sensor has been developed. The gas sensing performance has been studied over a wide temperature range(100-300°C). The gas sensitivity of the sensor is high, its initial sensing behavior is very fast, and the sensor is reproducible. Pt-SiC and Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC diodes are fabricated using standard semiconductor processes and their CO gas-sensing behaviors are analyzed as a function of CO gas concentration and temperature by I-V and ΔI-t methods under steady-state and transient conditions. The sensitivity of the device with Pt-SnO<sub>2</sub> catalytic gate is higher than that of the Pt gate. The experimental results indicate that SnO<sub>2</sub> layer improves the catalytic reaction of the Pt layer.

**Key Words** : gas sensor, SiC Schottky diode, Pt-SnO<sub>2</sub>, carbon monoxide

## 1. 서 론

고온에서 동작이 가능한 가스센서는 보일러 또는 자동차의 배기가스와 같이 가혹한 환경에서 이용할 수 있기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. 촉매금속 게이트를 갖고 있는 MOSFET(metal oxide semiconductor field-effect transistor), MOS(metal oxide semiconductor) 캐패시터 및 다이오드 구조 등의 디바이스가 가스센서로 사용되고 있다[1-5]. 이러한 디바이스는 소형이고 견고하며, 저가격이면서 대량생산이 가능하고 여러 종류의 가스를 감지하기 위해 어레이 형태로 제조가 가능하다. 그러나 실리콘을 기판으로 이용하는 소자에 대해서는 150°C이하로 동작온도가 제한되고 있다. 본 연구에서는

넓은 대역폭을 갖는 SiC 반도체를 사용하여 고온에서 동작하는 센서를 제작하였다. CO 가스감도를 높이기 위해 촉매 전극으로 Pt-SnO<sub>2</sub>를 사용하였다. Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드 구조와 Pt-SiC 쇼트키 다이오드 구조를 비교하여서 가스 감지시에 SnO<sub>2</sub>의 역할을 추론하였다. Pt-SnO<sub>2</sub> 촉매 전극을 갖는 SiC 센서의 주요한 잇점은 높은 동작온도 영역을 갖고 있으면서 가스 감도 및 선택도를 높이는 역할을 하며 제작공정이 단순한 것이다.

## 2. 실험

### 2.1 시편 제작

본 실험에서 사용된 웨이퍼는 비저항 0.007Ωcm<sup>2</sup>, 두께 398 μm, 결정 방향 0°12', 도핑농도 1.1×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>인 n형 4H-SiC 웨이퍼를 사용하였다. 시편의 제작과 특성 평가를 용이하게 하기 위해서 웨이퍼를 가로 1 mm, 세로 80 μm의 크기로 잘라내고, 유기물을 제거하고자 초음파 세척기를 이용하여 순차적으로 TCE(trichloroethylene)

<sup>1</sup>\*순천향대학교 정보기술공학부  
Tel : 041-530-1339

<sup>2</sup>선문대학교 전자공학부

<sup>3</sup>순천향대학교 신소재화학공학부

<sup>4</sup>서울정보통신대학원대학교 정보통신학과

용액에서 3분, 아세톤에서 3분, 메탄올에서 3분 동안 세척하였으며, 최종 실리콘 카바이드 표면에 형성된 이온성 잔류 불순물과 자연 산화막 제거를 위해  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ 와  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  용액에서 순차적으로 10분 동안 세정하였다. 아랫면의 저항성 접합을 위하여 스퍼터를 사용하여 Ni박막(1000Å)을 증착하였고, Ni박막의 산화를 막고 접촉저항을 낮게 하기 위해 급속열처리장비 RTP(rapid thermal processor)를 사용하여 900°C에서 3분간 열처리하였다. 쇼트키접합을 위한 공정으로 AZ1512 PR을 사용하여 SiC웨이퍼를 코팅하고 진공증착기를 사용하여 Sn(1000Å)을 증착하고, 열처리를 통해  $\text{SnO}_2$ 를 형성한 후 스퍼터를 사용하여 Pt(1000Å)를 증착 하였다. 다음으로 증착된  $\text{SnO}_2$ 와 Pt를 리프트오프(lift off) 방식을 사용하여 표면위에 증착된 패드 이외의 불필요한 금속층을 제거하였다.

그림 1은 시편의 유기물 세척 방법과 제조 공정 순서를 나타내고 있다. 그림 2는 가스센서 제작 공정단면도를 보여주고 있다.

### 2.2 가스 감지 특성

가스센서의 CO가스의 흡착에 따른 저항값의 변화를 측정하기 위해, 외부의 공기와 차단된 가스반응기를 제작하였다. MFC를 사용하여 순도 99%의 공기와 5000 ppm의 CO 가스가 혼합하여 가스 반응기 안으로 50~300 ppm의 CO가스가 흐르도록 조절하여, 상온부

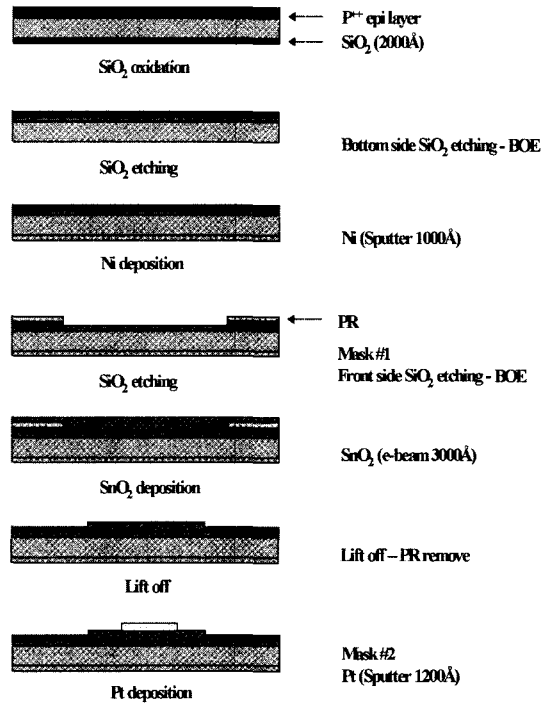


Fig. 2. Fabrication process of gas sensor

터 300°C까지의 온도와 가스농도의 변화에 따른 전류의 변화량을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 Pt-SiC와 Pt- $\text{SnO}_2$ -SiC 쇼트키 장벽 다이오드에 공기 분위기에서와 공기중 150 ppm CO가스를 주입한 후 lnI-V의 그래프를 보여주고 있다. 그림 3의 CO가스 주입 전후에 lnI-V 그래프가 선형임을 보여주고 있다. 이는 Pt-SiC 및 Pt- $\text{SnO}_2$ -SiC 쇼트키 다이오드의 전류전도기구(current conduction mechanism)가 열이온방출이론에 따른다는 것을 의미한다[6]. 포화 전류  $I_0$ 는 전압이 0V 일 때 (I) 값으로부터 구할 수 있다.

그림 4는 300°C에서 1 V의 순방향 전압 인가시 CO 가스 농도변화에 따른 전류변화  $\Delta I$ 를 나타내고 있다. 초기상태에서는 CO가스농도의 증가에 따른 전류의 변화가 급속하게 증가되고 있지만 300 ppm CO가스 농도에서 포화 상태의 결과를 보여주고 있다. 그림 4에서 알 수 있듯이 Pt-SiC 쇼트키 다이오드 보다는 Pt- $\text{SnO}_2$ -SiC 쇼트키 다이오드가 CO가스 흡착에 따른 전류의 변화가 많은 것을 보여주고 있다.

그림 5는 n형 4H-SiC 표면 위에 Sn을 증착한 후 Ar :  $\text{O}_2(9:1)$ 분위기에서 520°C에서 20분 동안 열처리한 시

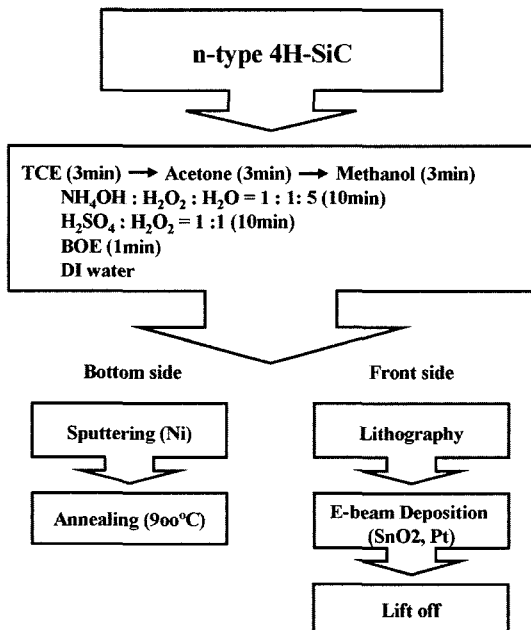


Fig. 1. Flow chart for device fabrication processes

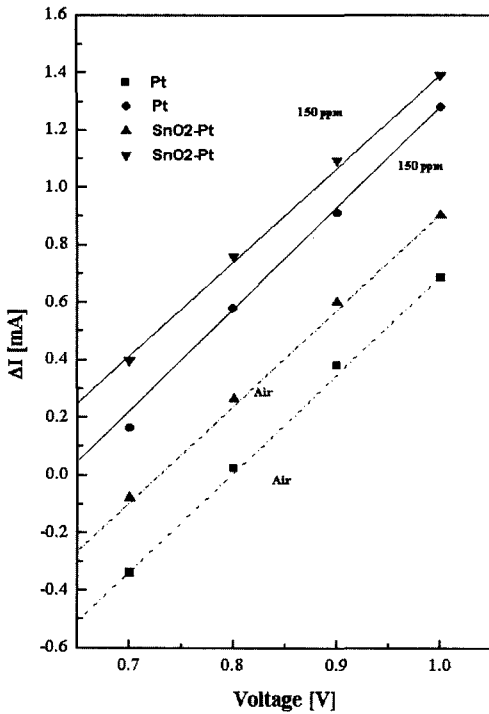


Fig. 3. I-V characteristics for Pt-SiC and Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC Schottky diodes

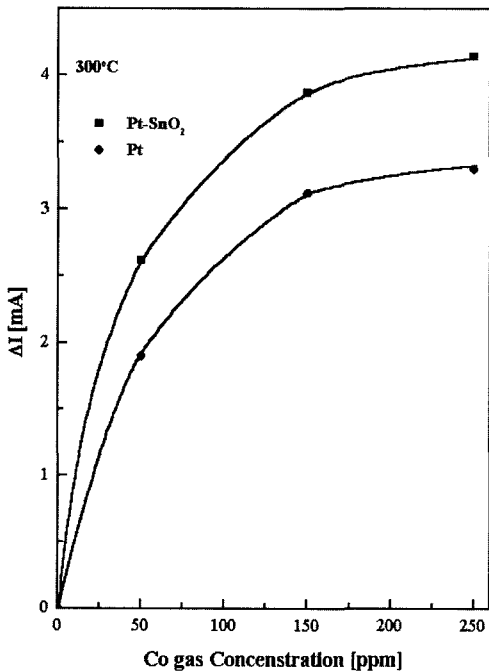


Fig. 4. Change in current,  $\Delta I$ , for Pt-SiC and Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC Schottky diodes at 300°C upon exposure to CO gas when forward bias of 1 V to the device was applied.

편을 XRD 장비를 이용하여 분석한 결과이다.

2θ값의 피크를 살펴보면 20분동안의 열처리를 통하여 시편에 증착된 Sn이 SnO<sub>2</sub>로 형성되었음을 보여주고 있다.

그림 6은 형성된 SnO<sub>2</sub>의 표면을 SPM(scanning probe microscope)을 사용하여 분석 한 것이다. 2 μm<sup>2</sup>의 면적안에 grain이 형성된 것을 확인 할 수 있었다.

그림 7은 300°C, 150 ppm CO 가스분위기에서 Pt-SiC 및 Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드의 시간응답반응 특성곡선이다. CO 가스에 대한 시간응답반응 특성에서 Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드 시편이 Pt-SiC 다이오드 시편에 비해 우수한 특성이 보여주고 있다. 이는 SnO<sub>2</sub>가 CO 가스의 흡탈착 반응에 대해 촉매 작용을 하고 있음을 나타낸다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CO 가스 감지 특성을 위한 Pt-SiC 및 Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드를 제작하였다. 520°C에서 20분동안 열처리한 SnO<sub>2</sub>의 XRD 및 SPM 분석을 통한 표면 관찰 결과 2 μm<sup>2</sup>의 입계 형성을 확인하였다. 가스 농도에 따른 전류값의 측정에서는 Pt-SiC 쇼트키

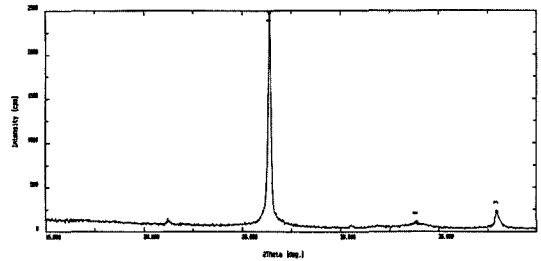


Fig. 5. XRD peaks for SnO<sub>2</sub> on SiC after annealing at 520°C for 20 minutes

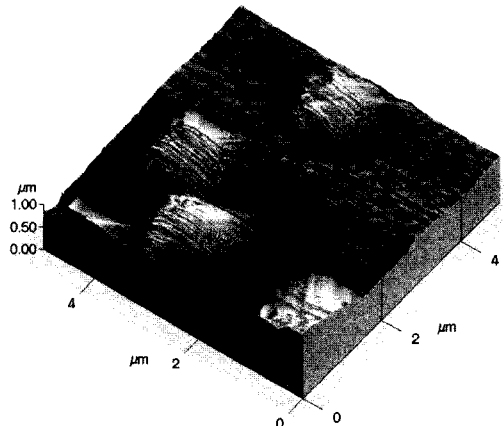


Fig. 6. SPM 3D image of SnO<sub>2</sub> layer

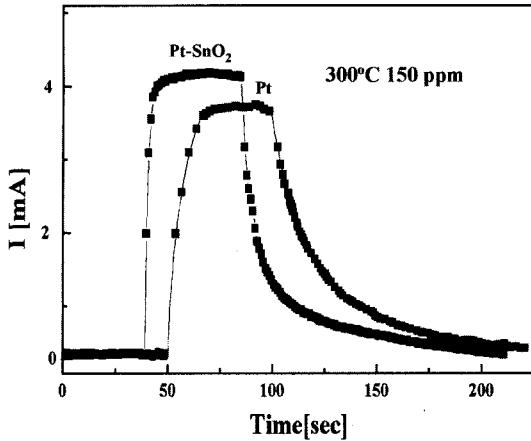


Fig. 7. Response time of CO gas at 300°C, 150 ppm

다이오드 시편 보다 Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드 시편의 가스 감지 특성이 좋음을 알 수 있었다. 이는 SnO<sub>2</sub>막이 가스 흡탈착시 Pt의 촉매작용을 촉진하고 있음을 나타낸다. 센서의 동작온도가 300°C이고 CO가스 농도가 150 ppm일 때 시간응답 반응을 살펴보면 Pt-SiC 쇼트키 다이오드 시편의 흡착 시간은 50초이었고 탈착시간은 230초이었다. Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드 시편은 흡착 시간이 30초이고 탈착 시간은 170초로서 Pt-SnO<sub>2</sub>-SiC 쇼트키 다이오드 시편이 우수한 가스 센서 특성을 보여주었다. 본 센서는 고온이 요구되는 자동차 배기 가스 센서로 사용이 가능하다.

## 감사의 글

본 연구과제는 2001학년도 순천향대학교 산업기술연구소 학술연구조성비 일반연구과제로 지원을 받아 수행 하였습니다.

## 참고 문헌

- [1] I. Lundstrom, M.S. Shivaraman, L. Lundkvist "A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor" Appl Phys Lett, Vol. 26, pp. 55-57, 1975.
- [2] A. Samman, S. Gebremariam, L. Rimai, X. Zhang, J. Hansas and G.W. Auner. "Silicon-carbide MOS capacitors with laser-ablated Pt gate as combustible gas sensors". Sensors and Actuators B, Vol. 63, pp. 91-102, 2000.
- [3] T.L. Poteat, B. Lalevic, "Transition metal-gate MOS gaseous detectors". IEEE Trans. Electron Devices, Vol. ED-19, pp. 123-129, 1982.
- [4] Hisashi Fukuda, Kouichiro Kasama and Shigeru Normura. "Highly sensitive MISFET sensors with porous Pt-SnO<sub>2</sub> gate electrode for CO gas sensing applications". Sensors and Actuators B, Vol. 64, pp. 163-168, 2000.
- [5] C. K. Kim, J. H. Lee, Y. H. Lee, N. I. Cho, D. J. Kim "A study on a Platinum-Silicon carbide schottky diode as a Hydrogen gas sensor". Sensors and Actuators B, Vol. 66, pp. 116-118, 2000.
- [6] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley-Interscience, New York, 1981.