

# 발전기 스테이터의 냉각코일에 pinhole 발생을 검지 할 수 있는 수소센서 개발

최시영

경북대학교 전자·전기공학부

## H<sub>2</sub> sensor for detecting hydrogen in DI water using Pd membrane

Sie-Young Choi

School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National  
University

### Abstract

In this work, to detect of hydrogen in DI water in the generator area of nuclear power plants was fabricated Pd/Pt gate MISFET sensor using Pd membrane. H<sub>2</sub> permeation through Pd accounts for external mass transfer, surface adsorption and desorption, transitions to and from the bulk metal, and diffusion within the metal. The identification of pinholes in the generator area of plant is an important safety consideration, as hydrogen build-up gives rise to explosion. For this type of application the sensor needs to be isolated in DI water, accordingly, a Pd membrane was used to separate the DI water. The hydrogen in the DI water was then absorbed on the Pd thin film and diffused into the oil through the thin film. The Pd/Pt gate MISFET sensor, encapsulated by oil, will thereby detect permeated hydrogen.

### 1. 서 론

Pd, Pt, Ir 과 같은 촉매금속은 수소가스를 흡착하여 일함수의 변화가 발생한다. 이러한 촉매금속을 MISFET(metal insulator semiconductor field-effect transistor)의 게이트 금속으로 이용하여 많은 종류의 수소 감지 소자가 개발되어 왔으나, 수중의 수소를 감지할 수 있는 센서는 아직 개발되지 않았다. 원자력 및 화력 발전기 스테이터 카파 코일의 가열을 방지하기 위해서 카파 코일 내에는 정류수를 흘려 냉각시키고 있으며 고정된 스테이터와 회전하는 로터 사이에는 수소를 흘려서 냉각하고 있다. 그 로터의 고속회전, 마찰, 이물질 유입 등으로 스테이터 코일의 손상, 즉 코일에 pinhole의 발생으로, 고압의 수소가 스테이터 코일 내의 냉각제인 정류수속으로 침투되어 로터의 냉각이 잘되지 않아서 발전기가 멈추는 사고가 발생한다. 그러므로 발전기 스테이터 카파 코일 내의 정류수에서의 가스분석은 발전기 이상진단에 필수적이다. 발전소의 무인화 및 발전기 이상진단 시스템의 자동화 구축을 위해서는 수중의 수소 검지용의 수소 센서개발이 필수적으로 요구

되며 이의 자체개발 및 국산화를 통해서 예산절감과 보다 효율적인 이상진단 시스템의 구축이 필요하다.

Pd 박막은 수소의 용해도와 확산계수가 상당히 크므로 Pd 게이트 연료전지, 수소저장문제, Pd 박막을 통한 수소기체의 정제 등과 관련, 특별한 관심을 받아왔다. 본 연구에서는 발전기 수중의 수소를 감지하기 위해 Pd 박막의 수소투과 특성을 이용하여, Pd 박막을 가진 Pd/Pt 게이트 MISFET 수소센서를 제조하여 그 특성을 조사하였다.

## 2. 센서 제작 및 측정방법

Pd 게이트 MOS 소자는 수소에 대해 높은 감도와 선택성을 가지지만 안정성이 낮다. 이러한 불안정성은 크게 세 가지로 나눌 수 있는데 드리프트, Pd 게이트 금속의 블리스터 형성, 그리고 장시간 동작시의 감도저하이다.

센서의 드리프트에는 수소유도로 인한 드리프트와 MOS소자 고유의 드리프트가 있다. 수소유도로 인한 드리프트는 계면근처의  $\text{SiO}_2$  층에 흡착된 수소원자들로 정상적인 수소변화에 겹쳐지는 문턱전압 또는 평탄대역전압 변화분의 증가를 의미한다. 수소유도 드리프트를 없애기 위해  $\text{Si}_3\text{N}_4$  절연층을 FET의 Pd 게이트 금속과  $\text{SiO}_2$  층 사이에 형성하였다. MISFET소자 고유의 드리프트는 실리콘 산화막과 실리콘산화막-실리콘 계면에서의 이동성 이온전하의 변화, 복사유도전하, 산화물 트랩 그리고 고정 산화물 전하등에 의해서 일어난다. 이 드리프트를 최소화하기 위해 Pd/Pt 게이트 수소감지 FET와 Au/Cr 게이트 기준 FET의 차동형 구조로 설계하였다. 같은 내인성 드리프트를 가지고 감지 FET와 기준 FET 모두 채널길이 50  $\mu\text{m}$ , 폭 250  $\mu\text{m}$ 로 동일하게 하였다.

Pd 게이트에서의 블리스터 형성은 흡착된 수소로 인한 Pd막 게이트의 격자팽창 때문이다. 이러한 블리스터는 Pd 게이트 MOS 트랜지스터의 순수한 반응영역을 줄이게 된다. 블리스터 형성은 낮은 수소압력에서도 발생하여 센서는 장시간 동

작시 기능을 하지 못한다. 이러한 블리스터 형성을 없애기 위해서 게이트 구조를 Pd/Pt 이중 금속으로 하였다.

Pd 게이트 MISFET 수소센서는 장기간의 동작시 감도저하가 생긴다. 이것은 고온에서 동작함으로써 Pd 게이트 표면의 산화로 인해 수소흡착 면적의 감소 또는 오염에 기인한다. 이 현상은 고온 어닐링 처리로 안정화시킬 수 있다.

그림 1은 MISFET 고유의 드리프트와 온도에 의한 드리프트를 최소화하기 위해 Pd/Pt 게이트 수소감지 FET와 Au/Cr 게이트 기준 FET의 차동형 구조로 설계한 센서의 설계도이다.

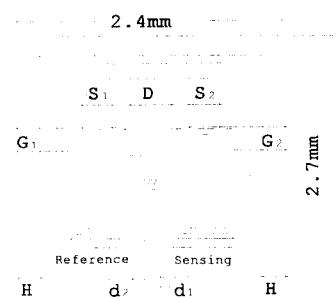


Fig. 1. Layout of MISFET hydrogen sensor.

Pd 박막은 수소가스가 Pd 표면에서 흡착, 해리, 벌크 전이, 확산, 투과 특성이 있다. 제작된 센서는 50  $\mu\text{m}$  Pd 박막을 이용하여 수중과 센서를 분리시켰다. 그림 2는 수중의 수소를 측정하기 위해 제작된 센서의 개략도이다.

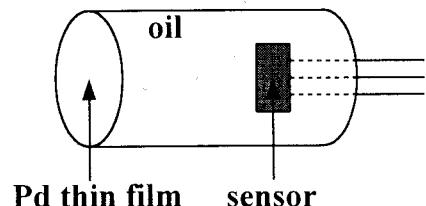


Fig. 2. Schematic structure of sensor for detecting hydrogen in DI water.

투과된 수소 감지에 대한 Pd 게이트 MOS 소자의 동작원리는 다음과 같다. 수소가스 분자들은

Pd 게이트 표면에서 해리 된다. 이 수소 원자들 중 일부가 Pd 막을 확산하여 Pd-절연체 계면에 흡착된다. 흡착된 수소원자는 분극화되고 쌍극자층을 형성한다. 그러므로, 계면에서의 쌍극자층 형성은 외부 인가 게이트전압  $V_g$ 에 대해 더해지는 여분의 전압  $\Delta V$ 를 발생시키고 Pd 금속의 일함수는 등가적으로 감소한다. 이러한 Pd의 일함수 변화로 Pd MOSFET의 전류대 전압곡선은 전압축을 따라 이동된다. 이 문턱전압  $V_T$ 의 변화량은 쌍극자층의 수소원자 농도에 의존하므로 결과적으로 수소가스 농도에 비례하게 된다. 그림 3, 그림 4.는 측정장치의 개략도와 측정회로이다.

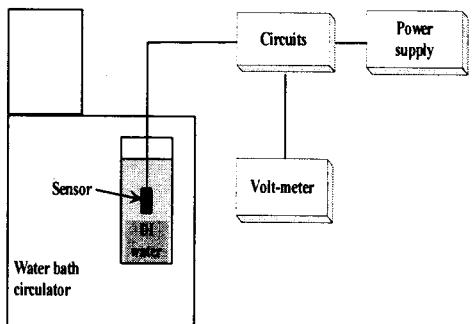


Fig. 3. The measurement circuit of the gate voltage and hydrogen response.

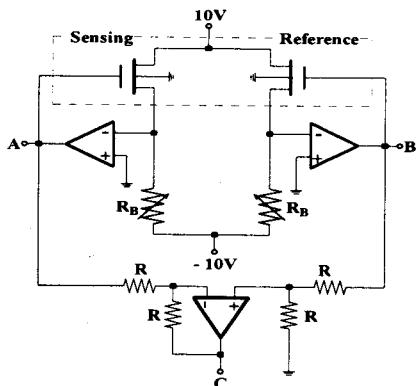


Fig. 4. The schematic diagram of measuring system.

### 3. 실험결과

수중의 용존 수소량을 측정할 수 있는 기구가

없기 때문에 제작된 수소센서를 이용하여 정류수내의 수소량을 알기 위해서는 갖고 있는 유중의 용존 수소량 데이터와 비교 분석해야 한다.

그림 5은 50 °C의 절연유와 정류수 내에서 Pd 박막을 가진 Pd/Pt 게이트 MISFET 수소센서의 수소응답을 나타낸 것이다. 0~500 ppm 영역에서 수소응답 특성이 절연유와 정류수 내에서 선형적인 특성을 보이고 있다. 그리고 절연유가 정류수에 비해서 용존 수소량이 많음을 알수 있다.

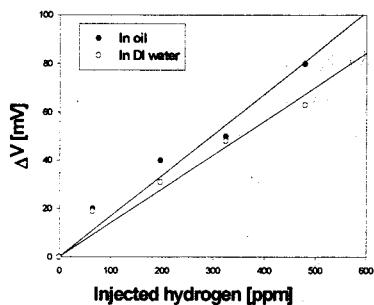


Fig. 5. The hydrogen response of the Pd/Pt MISFET sensor with Pd membrane

주입된 수소량에 대한 정류수내 용존 수소량에 대한 자료가 없기 때문에 절연유와 정류수내 수소응답 특성을 조사해서 비교함으로써 정류수내 용존 수소량을 알 수 있다. 그림 6은 측정된 수소응답 특성을 비교해서 나타낸 수소응답 변화분에 대한 용존 수소량을 나타낸 것이다.

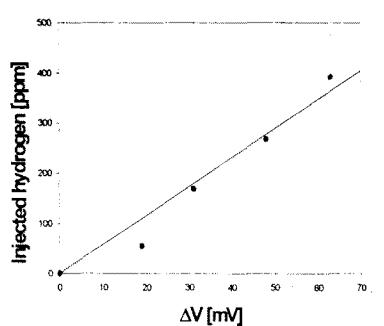


Fig. 6. Hydrogen concentration in DI water according to sensor response voltage.

그림 7은 제작된 소자의 장기 안정도를 나타낸 것이다. 측정은 30일간 50°C의 정류수 속에서 행하였다. 전체적으로 감지 FET의 게이트 전압은 35mV 상승하였고, 기준 FET는 48mV 상승하여 비교적 안정한 특성을 나타내었다.

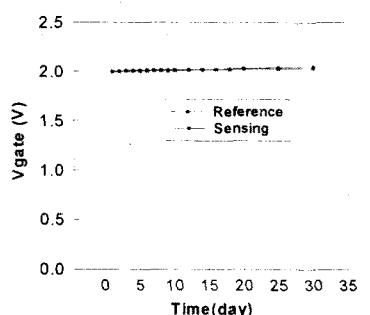


Fig. 7. Long-term stability of Pd/Pt gate MISFET with Pd membrane

#### 4. 결론

정류수 내의 용존수소량에 따른 수소응답 특성은 0 ppm에서 수백 ppm까지 선형적인 특성을 보였는데, 절연유 중의 용존수소량과 비교하여 수소응답 변화분에 대한 용존수소량을 구할 수 있었다. 수소농도 변화에 따른 출력전압은 0

ppm에서 500 ppm 영역에서 10 mV/50 ppm 정도로 나타났다.

원자력 발전소의 무인화를 위해 필요한 이상 진단 시스템을 구성하는데 이용 가능할 것으로 보인다.

#### 5. 참고문헌

- [1] S. -Y. Choi, K. Takahashi, M. Esashi and T. Matsuo, Dig. Annul Conf. IECE, Japan, no. 313, 1985
- [2] S. -Y. Choi, K. Takahashi, M. Esashi and T. Matsuo, Transducers '85 Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators Digest Technical Papers, 232-234, 1985
- [3] I. Lundström, A. Spetz, F. Winquist, U. Ackelid and H. Sundgren, Sensors and Actuators, B1, 15-20, 1990.
- [4] I. Lundström, T. Ederth, H. Kariis, H. Sundgren, A. Spetz, F. Winquist, Sensors and Actuators B, 23, 127-133, 1995