

논문 96-5-4-06

유중 용존수소 감지를 위한 Pd/Pt Gate MISFET 센서의 제조와 그 특성

백 태 성*, 이 재 곤**, 최 시 영**

Fabrication and Characteristics of Pd/Pt Gate MISFET Sensor for Dissolved Hydrogen in Oil

Tae-sung Baek*, Jae-Gon Lee, and Sie-Young Choi

요 약

변압기 절연유중 용존수소를 감지하기 위해 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서를 제조하고 그 특성을 조사하였다. 동일 칩안에 내장형 히터와 온도측정용 다이오드를 제조하고 MISFET의 전압 드리프트를 줄이기 위해 차동형 구조로 하였다. 수소유입 드리프트를 줄이기 위해, 양쪽 FET의 게이트 절연층을 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 2중 구조로 하였다. 수소감지막의 블리스터를 줄이기 위해 Pd/Pt 2중 금속층을 증착하였다. 제조된 센서의 변압기 절연유에 대한 수소감지 특성은 40mV/10ppm 감도와 0.14mV/day 안정도를 보였다.

Abstract

The Pd/Pt gate MISFET type hydrogen sensors, for detecting dissolved hydrogen gas in the transformer oil, were fabricated and their characteristics were investigated. These sensors including diffused resistor heater and temperature monitoring diode were fabricated on the same chip by a conventional silicon process technique. The differential pair plays a role in minimizing the intrinsic voltage drift of the MISFET. To avoid the drift of the sensors induced by the hydrogen, the gate insulators of both FETs were constructed with double layers of silicon dioxide and silicon nitride. In order to eliminate the blister formation on the surface of the hydrogen sensing gate metal, Pt and Pd double metal layers were deposited on the gate insulator. The hydrogen response of the Pd/Pt gate MISFET suggests that the proposed sensor can detect the dissolved hydrogen in transformer oil with 40mV/10ppm of sensitivity and 0.14mV/day of stability.

1. 서 론

수소가스 감지를 위한 MISFET(metal insulator semiconductor field-effect transistor)형 소자는 1975년 Lundström등¹⁾에 의해 제안된 이래 이에 대한 많은 연

구가 이루어져 왔다²⁻⁷⁾. MISFET형 수소가스 센서는 그 게이트 금속으로 사용한 Pd, Pt 또는 Ir등의 귀금속 촉매박막에 수소가스가 흡착될 때 그 일함수가 변화되는 것을 이용한 것이다⁸⁻¹²⁾. 박막형, 후막형, 연료전지형 등의 수소가스 감지소자에 비해 MISFET형 수소가스 센서는 소자의 제작방법이 간단하고, 소형, 저가, 정확한 온도조절 그리고 실시간 측정이 가능한 장점이 있다. 변압기 절연유의 경우 고온과 아크방전에 의해 절연유가 분해되어 여러 종류의 가스가 발생하게 되는데 결국 절연성의 저하로 변압기 이상을 초래하게 된다. 그러므로 고전압, 대용량 변압기에서의 가스분석

* (주) 데이콤 기술기획팀
(Engineering Planning Team, Dacom Corporation)

** 경북대학교 전자전기공학부
(School of Electronic and Electrical Engineering,
Kyungpook Nat'l University)

<접수일자 : 1996년 6월 7일>

은 변압기 이상진단에 필수적이다. 지금까지의 용존가스 분석방법은 주기적으로 절연유를 추출하여 가스분석기로 용존가스를 측정하였는데 비용이 많이 들고, 비연속적인 단점이 있었다. 그러므로 자동분석장치의 개발이 필수적으로 요구되는데 일본의 반도체 방식, 캐나다의 연료전지 방식의 수소가스 센서등 외국의 변압기 진단용 센서들은 성능이 탁월하나 매우 고가이고 그 기술을 노하우로 철저히 보호하고 있다. 따라서 변전소의 무인화 및 변압기 이상진단 시스템의 자동화 구축을 위해서는 유증 용존가스 검지용 수소가스 센서의 개발이 필수적으로 요구되고 있다.

본 연구에서는 변압기 절연유중 용존 수소가스 농도를 연속적으로 감지하기 위한 Pd/Pt 게이트 MISFET와 이 FET의 드리프트를 줄이기 위하여 Pd/Pt 게이트 MISFET와 차동형으로 연결되는 Au/Cr 게이트 MISFET 및 이 소자들의 반응속도를 높이기 위하여 가열할 수 있는 확산저항 히터가 내장되도록 소자를 설계하였다. 제조된 소자를 변압기 오일내의 수소농도에 따른 Pd/Pt 게이트 MISFET의 문턱전압 변화, 즉 수소감도를 측정하였으며, 또한 소자의 온도 의존성 및 장기 안정도 특성을 조사하였다.

II. 실험

1. MISFET 칩의 설계 및 제조

그림 1은 Pd/Pt 게이트 수소감지 FET와 Au/Cr 게이트 기준 FET의 차동형 구조로 설계한 센서의 레이아웃¹⁷⁾과 소자의 단면도이다. 전체 칩크기는 2.4×2.7 mm이고 수소 유입으로 인한 드리프트를 줄이기 위해 SiO_2 층 위에 Si_3N_4 층을 증착하였고 Pd표면의 블리스터를 방지하기 위해 Pd/Pt 이중 게이트 금속을 이용하였다. 수소센서 제조에 사용된 기판은 저항률이 $15\Omega \cdot \text{cm}$ 인 p형 (100) 실리콘 웨이퍼이다. 소자의 동작온도를 일정하게 만들어 온도 드리프트를 줄이기 위한 확산저항 히터와 온도관찰용 다이오드를 표준 실리콘 공정으로 동일한 칩에 제조하였다. 그림 2는 소자제조 공정도이며, 소자공정시 사용된 총 6장의 마스크 패턴을 그림 3에 나타내었다.

2. 절연유 시편의 제조와 측정

측정을 위해 각기 다른 수소농도를 가지는 오일샘플들을 준비하였다. 수소가스를 주사기로 오일내에 주입한 후 24시간후에 가스분석기로 용존수소량을 분석하였다. 현재 운용되는 변압기와 동일한 조건을 위해 오일의 온도를 항온조에서 50°C 를 유지하였다. 그림 4에 주입한 수소량에 대한 오일내 용존수소량을 나타내었다.

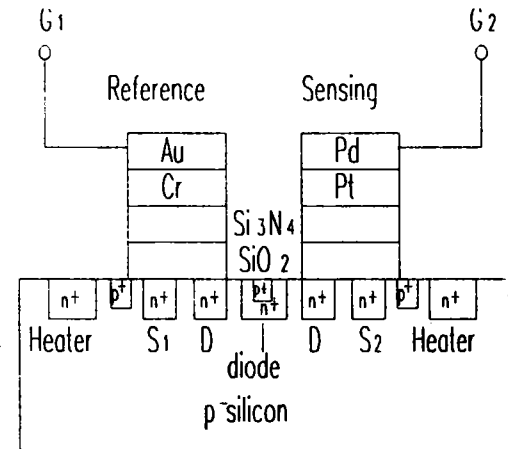
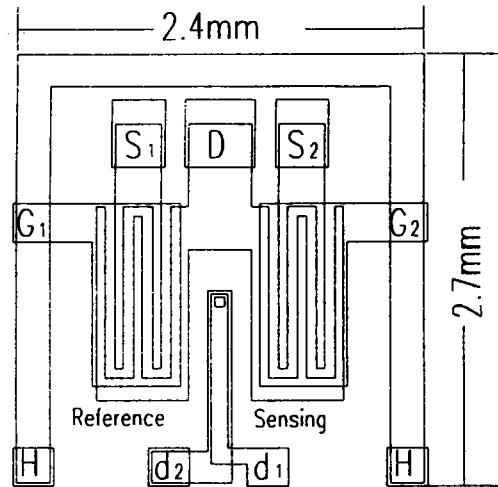


그림 1. 차동형 MISFET 수소센서의 레이아웃과 소자의 단면도

Fig. 1. Layout and cross sectional view of differential type MISFET hydrogen sensor.

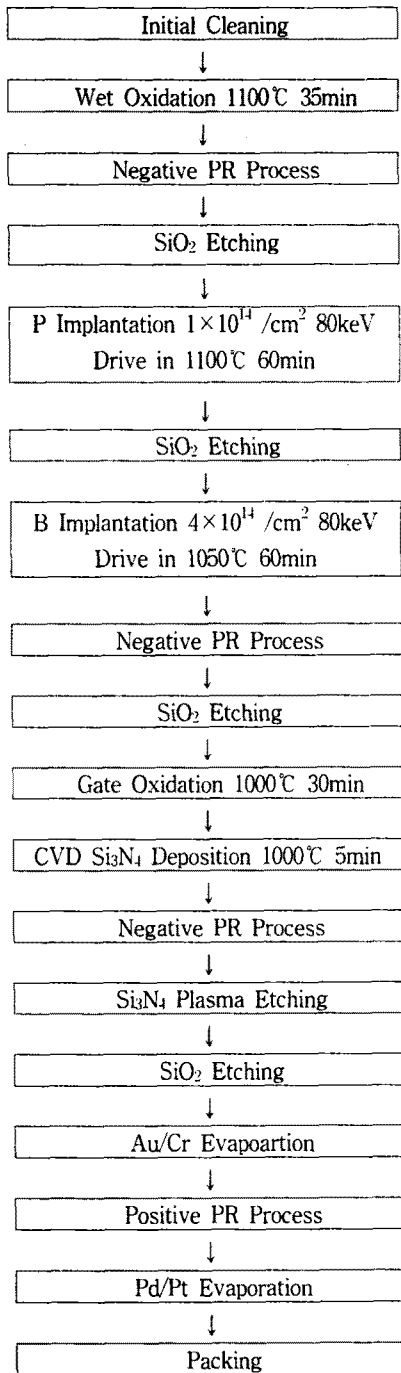


그림 2. Pd/Pt 게이트 MISFET 제조공정도

Fig 2. Processing schedule of the Pd/Pt gate MISFET fabrication.

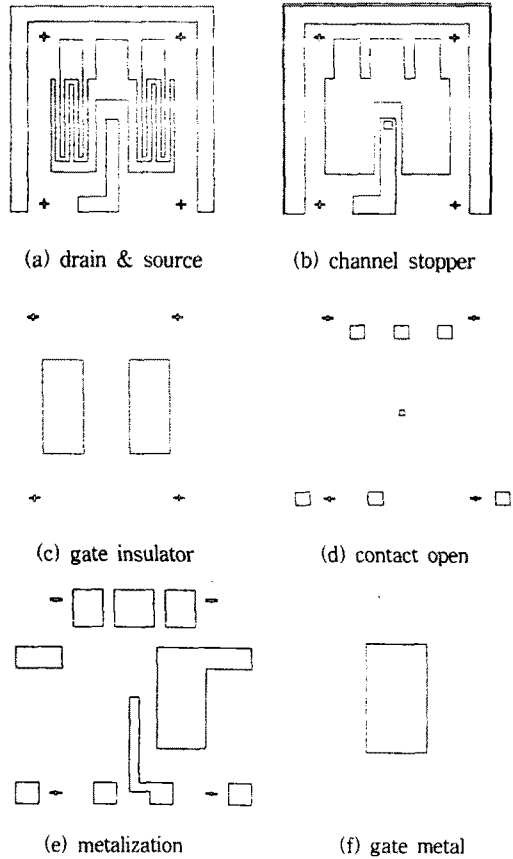


그림 3. MISFET 수소센서의 마스크 패턴

Fig 3. Mask patterns of MISFET hydrogen sensor.

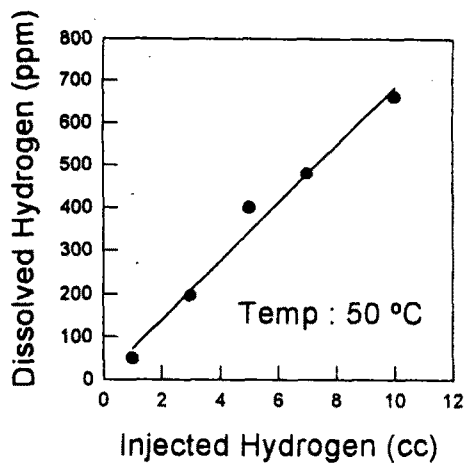


그림 4. 수소가스 주입량에 대한 용존수소량

Fig. 4. The amount of the injected hydrogen vs. dissolved hydrogen.

그림 5는 입력 드리프트와 수소응답을 측정하기 위한 회로도이다. 센싱과 기준 FET의 게이트 포텐셜을 일정하게 유지하였다. 센싱과 기준 FET의 등가 입력 드리프트는 단자 A와 B에서 각각 직접 측정할 수 있고 수소응답은 단자 C에서 측정된다.

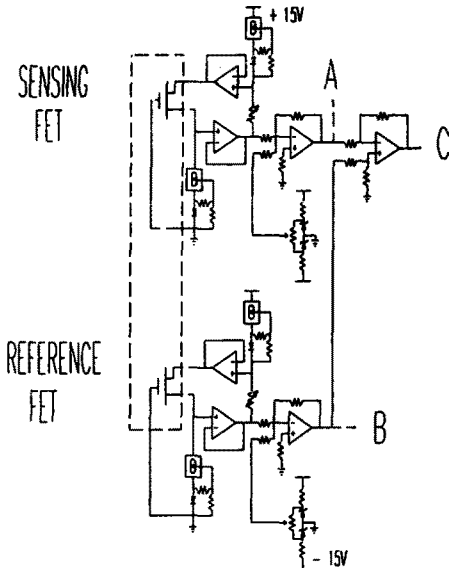


그림 5. 등가 입력 드리프트와 수소응답 측정회로
Fig. 5. Measuring circuit of the input drifts and hydrogen response.

III. 결과 및 고찰

Pd/Pt 게이트 MISFET의 수소응답은 수소흡착에 의해 문턱전압의 변화로 게이트 전압의 변화로 측정된다. 문턱전압의 변화는 수소 쌍극자층이 금속-절연체 계면에 생김으로써 촉매금속의 유효 일함수 변화에 기인한다. 전압변화는 수소주입후 나타나는 문턱전압의 차로 측정된다¹⁾.

그림 6은 50°C의 절연유속에서 Pd/Pt 게이트 MISFET의 수소응답을 나타낸다. 센싱 FET과 기준 FET의 차는 낮은 드리프트와 낮은 노이즈 특성을 가지는 연상증폭기로 증폭되었다. 센서계면에서 수소가스 분자들의 흡착, 반응 그리고 탈착등의 운동으로 수소응답의 정상상태에서 얻은 등온선은 로그곡선을 보인다. 이 곡선은 수소가 없는 상태에서의 게이트전압 V_{T0} 에 대해 정규화한 것이다. 65, 325, 그리고 585ppm의 수

소농도에 대해 게이트전압 변화는 각각 0.22, 0.44, 그리고 0.50V이다.

감도와 수소분압의 변수에 대한 수소응답을 그림 7에 나타내었다. 이 그림에서 $1/\Delta V$ 는 변압기 오일내에서 수소분압의 역평방근 $1/(P_{H_2})^{1/2}$ 에 대해 나타내었다. 여기에서 ΔV 는 수소에 의한 문턱전압의 변화이다. 이 경우, 감도의 역은 수소분압의 역평방근의 함수에

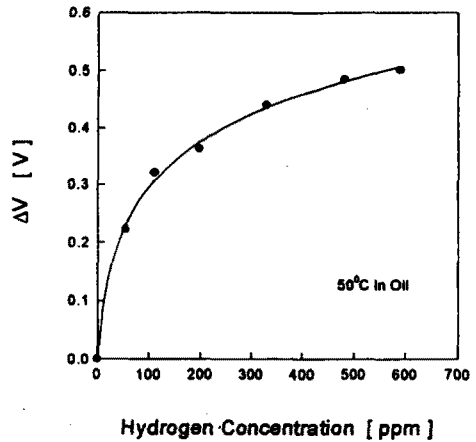


그림 6. Pd/Pt 게이트 MISFET 센서의 수소응답
Fig. 6. The hydrogen response of the Pd/Pt double metal gate MISFET.

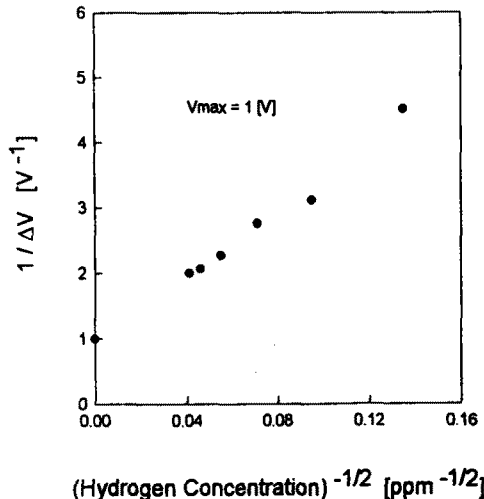


그림 7. 그림 6의 결과로부터 계산된 (수소농도)^{-1/2}에 따른 $1/\Delta V$ 의 변화
Fig. 7. $1/\Delta V$ vs (Hydrogen Concentration)^{-1/2} calculated from experimental results in Fig. 6.

대해 직선적으로 증가함을 알 수 있다. $1/(P_{H_2})^{1/2} = 0$ 의 절편에서 ΔV_{max} 는 1V임을 알 수 있으며, 이는 Pd/Pt 게이트에 수소가 최대 흡수되었을 경우 문턱전압의 최대 변화값이 된다¹¹⁾.

그림 8은 센서의 시간응답 특성이다. 기준 FET와 수소감지 FET의 게이트 전압과 그 차를 나타내었다.

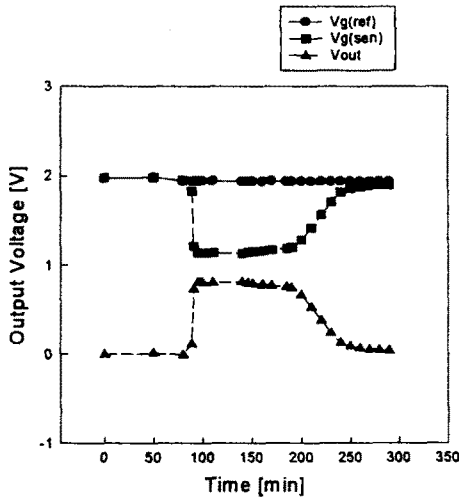


그림 8. 1000ppm H₂가 포함된 절연유에 대한 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서의 문턱전압 변화
Fig. 8. Threshold voltage of Pd/Pt gate MISFET sensor for 1000ppm H₂ in oil.

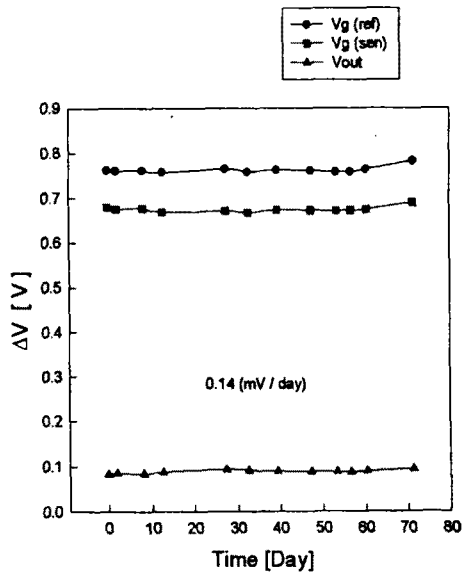


그림 9. 센서의 장기안정도
Fig. 9. Long-term stability of the sensor.

50℃의 1000ppm의 수소가 포함된 절연유에서의 센서의 수소 응답감도는 상승시간이 7분 정도였고, 수소가 포함되지 않은 절연유로 교체했을 때의 복귀시간이 약 30분 정도였다. 이는 센서의 온도가 낮아서 Pd에 흡착된 수소이온이 빠져 나오는데 많은 시간이 걸리기 때문이다. 센서의 장기안정도는 그림 9에 나타내었다. 70 일간의 측정결과 출력전압은 평균적으로 ±4%, 즉 0.14mV/day 정도의 낮은 변화를 보였는데 이는 수ppm 정도의 드리프트에 해당하는 수치이다. 그림 10은 항온조를 이용하여 절연유의 온도를 변화시키면서 센서의 온도 드리프트를 측정하는 것이다. 5mV/10℃의 비율로 온도가 상승함에 따라 출력전압이 낮아짐을 보였다. 이러한 온도 드리프트는 센서자체의 히터 또는 외부히터를 사용하여 소자의 동작온도를 일정하게 유지하면 줄일 수가 있다.

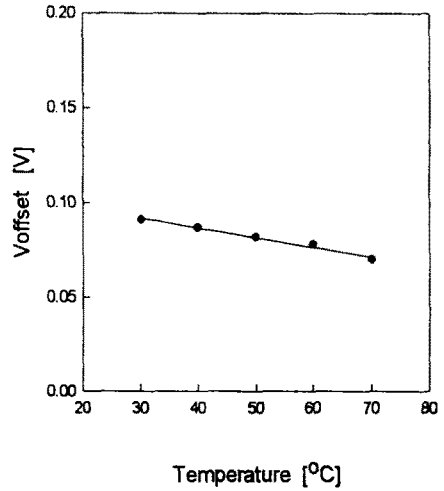


그림 10. 센서의 온도의존성
Fig. 10. Temperature dependence of the sensor

IV. 결 론

Pd/Pt 게이트 MISFET형 수소센서를 제작하고 그 특성을 조사하였다. 이 센서는 변압기 절연유내의 용존수소량을 감지하기 위해 설계되었다. 아크방전과 열적으로 발생하는 절연유중 가스검출은 변압기 이상진단에 필수적이고 지금까지의 가스검출 방법보다 효과적이고 연속적인 검출방법이 요구되어 Pd/Pt 게이트 MISFET형 수소센서를 이용하여 절연유중 수소가스 함유량을 측정하였다. 센서는 히터와 온도관찰 다이오드를 동일한 칩상에 제조하였으며 감지 FET와 기준

FET의 차동쌍을 가진다. 전체 칩크기는 $2.4 \times 2.7 \text{mm}^2$ 이다. 수소유입으로 인한 드리프트를 줄이기 위해 SiO_2 층위에 Si_3N_4 층을 증착하였고 Pd표면의 블리스터를 방지하기 위해 Pd/Pt 이중 게이트 금속을 이용하였다. 측정결과 높은 감도와 좋은 안정도를 가지는 변압기 오일내 용존수소 감지특성을 보였다. 수소농도 변화에 따른 출력전압은 $40\text{mV}/10\text{ppm}$ 을 나타내었다. 70일간의 장기안정도 측정결과는 평균적으로 $0.14\text{mV}/\text{day}$ 를 보였는데 이는 수ppm 정도의 낮은 드리프트에 해당하는 수치이다.

제작된 센서는 운반용 자동분석 시스템, 고전압 변압기의 연속적인 관찰, 이상 변압기의 감시, 그리고 과부하 변압기의 관찰에 응용될 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] I. Lundström, S. Shivaraman and C. Svensson, "A Hydrogen-Sensitive Pd-gate MOS Transistor," J. Appl. Phys., vol. 46, pp. 3876-3881, 1975.
- [2] J. W. Simons and T. B. Flanagan, "Absorption Isotherms of Hydrogen in the Phase of the Hydrogen-Palladium System," J. Phys. Chem., vol. 69, pp. 3773-3781, 1965.
- [3] R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl, "Adsorption of Hydrogen On Pd," Surf. Sci., vol. 99, pp. 320-340, 1980.
- [4] I. Lundström, A. Spetz, F. Winqvist, U. Ackelid and H. Sundgren, "Catalytic Metals and Field-effect Devices - a Useful Combination," Sensors and Actuators, vol. B1, pp. 15-20, 1990.
- [5] I. Lundström, S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundqvist, "A Hydrogen-Sensitive MOS Field-Effect Transistor," Appl. Phys. Lett., vol. 26, p. 55-56, 1975.
- [6] S. -Y. Choi, K. Takahashi and T. Matsuo, "No Blister Formation Pd/Pt Double Metal Gate MISFET Hydrogen Sensors," IEEE Electron Device Lett., vol. EDL-5, pp. 14-15, 1984.
- [7] S. -Y. Choi, K. Takahashi, M. Esashi and T. Matsuo, "Low Drift Pd/Pt Gate MISFET Hydrogen Sensor," in Dig. Annul Conf. IECE, Japan, no. 313, 1985.
- [8] M. C. Steele, J. W. Hile and B. A. MacIver, "Hydrogen-Sensitive Palladium Gate MOS Capacitors," J. Appl. Phys., vol. 47, pp. 2537-2538, 1976.
- [9] T. L. Poteat and B. Lalevic, "Transition Metal-Gate MOS Gaseous Detectors," IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-29, pp. 123-129, 1982.
- [10] J. C. Barton, F. A. Lewis and I. Woodward, "Hysteresis of the Relationships between Electrical Resistance and the Hydrogen Content of Palladium," Trans. Faraday Soc., vol. 58, pp. 1201-1207, 1962.
- [11] S. -Y. Choi, K. Takahashi, M. Esashi and T. Matsuo, "Stabilization of MISFET Hydrogen Sensors", Sensors and Actuators, vol. 9, pp. 353-361, 1986.
- [12] F. Winqvist and I. Lundstrom, "Thin Metal Film-Oxide-Semiconductor Structures with Temperature-Dependent Sensitivity for Unsaturated Hydrocarbons," Sensors and Actuators, vol. 12, pp. 255-261, 1987.

著 者 紹 介



백 태 성

94년 2월 경북대 전자공학과 졸업(공학사). 96년 2월 경북대 전자공학과 대학원 졸업(공학석사). 96년 현재 데이콤 기술 기획실 재직중. 주관심 분야 : 수소센서, 센서용용 시스템

이 재 곤

「센서학회지 제3권 제1호」 논문 94-3-1-03, p.25 참조
현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정

최 시 영

「센서학회지 제1권 제1호」 논문 92-11, p.100 참조
현재 경북대학교 전자공학과 교수