

논문 97-6-3-08

유증 용존수소 감지를 위한 Pd/NiCr 게이트 MISFET 센서의 제작

김갑식*, 이재곤**, 함성호***, 최시영***

Fabrication of Pd/NiCr gate MISFET sensor for detecting hydrogen dissolved in Oil.

Gop-Sick Kim*, Jae-Gon Lee**, Sung-Ho Hahm***, and Sie-Young Choi***

요 약

Pd/NiCr 게이트 MISFET 센서는 변압기 절연유증 용존수소를 감지하기 위해 제조되었다. 센서의 안정성과 고농도 감지성의 향상을 위해 Pd/NiCr 2중 촉매 금속 게이트가 사용되었다. 수소유입에 의한 게이트 전압의 드리프트를 줄이기 위해, 2개의 FET 게이트 절연층을 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 2중 구조로 하였다. Pd/NiCr 게이트 MISFET 센서의 수소 감응 감도는 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서의 감도에 비해 약 0.5배이나, 안정성이 좋고, 1000 ppm까지의 고농도까지 측정할 수 있었다.

Abstract

The Pd/NiCr gate MISFET-type sensors were fabricated for detecting hydrogen dissolved in high-capacity transformer oil. To improve stability and high concentration sensitivity of the sensor, Pd/NiCr double catalysis metal gate was used. To reduce the serious gate voltage drift of the sensor induced by hydrogen, the gate insulators of 2 FETs were constructed with double layer of silicon dioxide and silicon nitride. The hydrogen sensitivity of the Pd/NiCr gate MISFET is about a half of Pd/Pt gate MISFET's sensitivity but the Pd/NiCr gate MISFET has good stability and high concentration detectivity up to 1000 ppm.

1. 서론

Pd 촉매금속 게이트 MISFET(metal insulator semiconductor field effect transistor)형 가스 센서는 1975년 Lundström 등¹⁾에 의해 제안된 이래 많은 연구가 이루어져 왔고²⁻⁷⁾, 수소가스 누설 감지에 다양하게 이용되고 있다. 그 원리는 촉매금속에 수소가스가 흡착

되면 그 중 일부가 확산되어 들어가 금속과 절연체의 계면에서 쌍극자층을 형성하여 MISFET의 문턱전압을 변화시키는 것을 이용하는 것이다⁴⁻⁸⁾. Pd 게이트 MIS 소자의 응용들 중에서 변압기내의 용존수소 감지를 위한 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서가 제작된 바 있었다⁹⁻¹⁰⁾. 주성분이 탄화수소화합물인 절연유는 고온과 아크방전에 의해 분해되어 여러 종류의 가스가 발생하게 되고 이러한 가스의 영향으로 절연성이 저하되어 변압기의 이상을 초래하게 된다. 기존의 변압기 이상 판별방법은 주기적으로 절연유를 추출하여 가스분석기로 용존수소량을 분석하는 방법이었지만, 이 방법은 비용이 많이 들고 비연속적인 단점이 있다.

* LG전자 DISPLAY 사업본부 PDP 개발팀 (PDP Business Operation, LG Electronics Inc.)

** 센서기술연구소 (Sensor Technology Research Center)

*** 경북대학교 전자·전기공학부 (School of Electronic & Electrical Engineering, Kyungpook Nat'l Univ.)
<접수일자 : 1997년 3월 17일>

따라서 변전소의 무인화 및 변압기 이상진단 시스템의 자동화를 위해서는 유중 용존 수소가스 검지용 센서의 개발이 필수적으로 요구되고 있다.

이미 제작된바 있는 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서는 공기중에서는 안정하나 절연유중에서는 드리프트가 크게 나타나고 600 ppm이상의 고농도에서는 거의 포화되는 감지성을 보였다. 또한 감지 게이트 금속(Pd/Pt)과 기준 게이트 금속(Au/NiCr)이 상이함으로 인해서 온도에 따른 드리프트가 크게 발생하게 되었다.

본 연구에서는 위와 같은 문제점을 해결하기 위해 감지용 Pd/NiCr 게이트 MISFET과 기준용 Au/NiCr 게이트 MISFET의 차동형 센서를 제작하였다. 제작한 센서는 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서보다 감도는 낮지만 수소유입으로 인한 초기 드리프트와 온도 드리프트가 작고 1000 ppm까지 감지할 수 있는 센서로 개선하고자 하였다.

II. 실험

1. Pd/NiCr 게이트 MISFET 센서의 설계 및 제작

Pd 게이트 MISFET은 수소에 대해 높은 감도와 선택성을 가지는 수소감지 센서이지만 안정성이 낮다. 이러한 불안정성은 크게 세 가지로 나눌 수 있는데, 드리프트, Pd 게이트 금속의 blister 형성 및 장시간 동작시의 감도저하이다.

센서의 드리프트에는 게이트 절연체인 SiO₂에 수소원자 침투에 의한 드리프트와 MISFET 고유의 드리프트가 있다. 수소침투에 의한 드리프트를 없애기 위해 Si₃N₄ 절연층을 FET의 Pd 게이트 금속과 SiO₂층 사이에 넣었다. MISFET 고유의 드리프트는 실리콘 산화막과 실리콘 산화막-실리콘 계면에서의 이동성 이온전하의 변화, 산화트랩 및 산화막내의 고정전하 등에 의해서 일어난다¹¹⁾. 이 드리프트를 최소화하기 위해 Pd/NiCr 게이트 수소감지 FET와 Au/NiCr 게이트 기준 FET의 차동형 구조로 설계하였다. 같은 내인성 드리프트를 가지도록 감지 FET와 기준 FET 모두 채널길이 50 μm 및 폭 250 μm로 동일하게 하였으며, 전체 소자 크기는 2.4×2.7 mm²이다.

Pd 게이트에서의 blister 형성은 흡착된 수소로 인한 Pd막 게이트의 격자팽창 때문이다. 이러한 blister는 Pd 게이트 MISFET의 수소만에 의한 반응영역을 줄이게 된다. 수소 감지 게이트 전극의 blister 형성은 낮은 수소 압력하에서도 발생하여 센서가 장시간 동작시 기능을 하지 못하게 한다. 이러한 blister 형성을 없애기 위해서

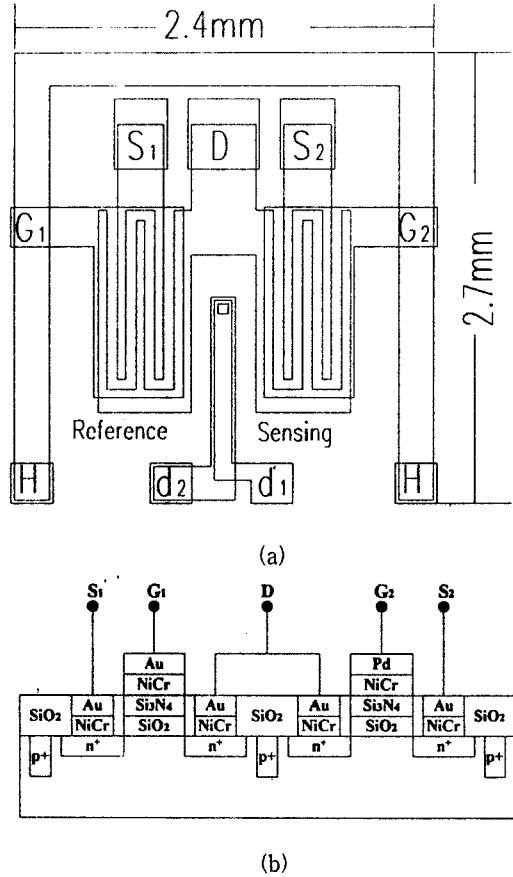


그림 1. 차동형 MISFET 수소센서의 (a) 평면도 및 (b) 단면도

Fig. 1. (a) Schematic layout and (b) cross sectional view of differential MISFET type hydrogen sensor.

Pd의 하부금속으로 Pt 및 NiCr을 도입하여 이중 금속 구조로 하였다⁶⁾.

Pd 게이트 MISFET 수소센서는 장기간의 동작시 감도의 저하가 생긴다. 이것은 고온에서 동작함으로써 Pd 게이트 표면의 산화로 인해 수소흡착 면적의 감소 또는 오염에 기인한다. 이 현상은 산소 분위기에서 150 °C로 30 분간 열처리로 안정화시킬 수 있었다.¹¹⁾

그림 1은 MISFET 고유의 드리프트와 온도에 의한 드리프트를 최소화하기 위해 Pd/NiCr 게이트 수소감지 FET와 Au/NiCr 게이트 기준 FET의 차동형 구조로 설계한 센서의 단면도 및 평면도이다. 수소센서 제작에 사용된 기판은 저항률이 15 Ω·cm인 p형 (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. Drain(D) 및 Source(S₁ & S₂) 영

역 형성을 위하여 액체 확산원(P_2O_5)를 도포한후, 950 °C의 O_2 분위기에서 선확산(predeposition), 1100 °C의 H_2O steam 분위기에서 후확산(drive-in) 공정을 행하였다. 2중 게이트 절연층은 건식산화 공정으로 형성한 500 Å 두께의 SiO_2 막과 저압화학기상증착법(LPCVD:low pressure chemical vapor deposition)으로 형성한 500 Å 두께의 Si_3N_4 막을 이용하였다. 수소감지 및 기준 FET의 게이트 전극(G_1 & G_2)으로 사용된 Pd, Au, NiCr은 저항 열 증착기를 이용하였으며, 그 두께는 각각 1000, 1000, 300 Å이다. 그림 1 (a)의 평면도에 표시된 H와 d(d_1 & d_2)는 센서 표면의 온도조절용 heater 및 온도측정용 diode이다.

2. 수소가 함유된 절연유의 제조 및 특성측정

절연유 시편은 600 ml의 절연유 속에 일정한 양의 수소가스를 주사기로 주입한 후, 주입된 수소가스가 확산되어 절연유내에서 균일하게 분포할 것으로 예상되는 24 시간 후에 가스 분석기로 용존수소량을 측정하였다. 그림 2에 절연유속에 주입한 수소량에 대한 용존수소량을 나타내었다¹⁰⁾.

그림 3은 입력 드리프트 및 수소응답을 측정하기 위한 회로도이다. 가변저항 R_B 를 조정하여 감지 FET와 기준 FET의 게이트 전압을 일정하게 유지하고 수소가스를 투입하면 감지 FET의 게이트전압이 급속-절연막 계면

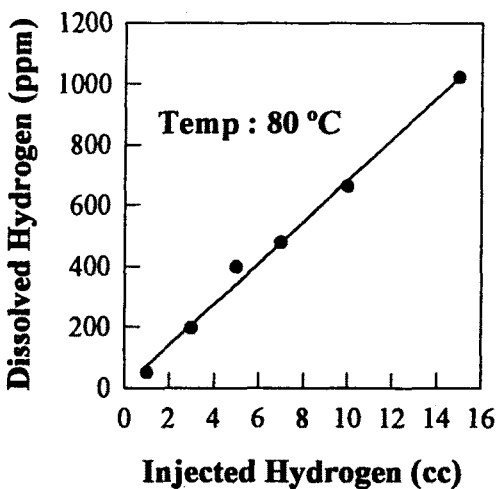


그림 2. 수소가스 주입량에 대한 용존수소량
Fig. 2. Dissolved hydrogen concentration versus injected hydrogen.

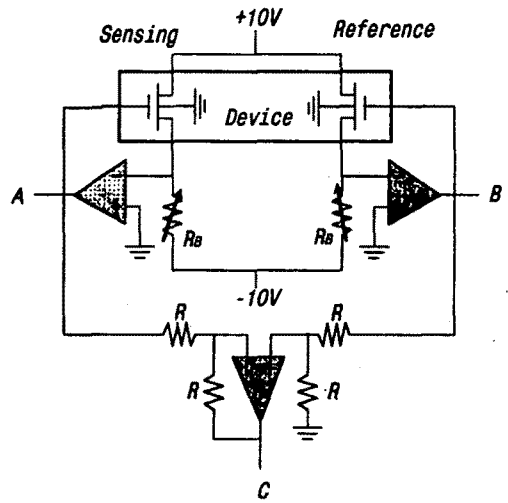


그림 3. 등가 입력 드리프트를 가지는 수소응답 측정회로

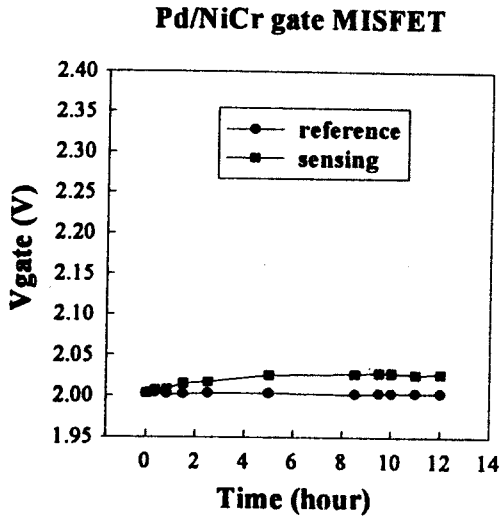
Fig. 3. Measurement circuit of input drift and hydrogen response.

에 생긴 쌍극자 수에 비례하여 감소하고 반면에 수소와 반응하지 않는 기준 FET의 게이트 전압은 변하지 않는다. 그 차를 그림 3과 같은 차동형 회로로 구하면 수소 이외의 요인들을 제거하고 순수한 수소 반응만을 구할 수 있다. 감지 FET와 기준 FET의 등가 입력 드리프트는 단자 A 및 B에서 각각 직접 측정할 수 있고 수소응답은 단자 C에서 측정된다.

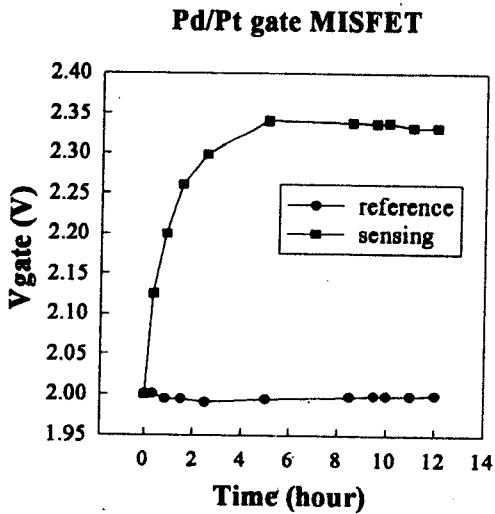
III. 결과 및 고찰

그림 4에 Pd/NiCr 게이트 MISFET와 Pd/Pt 게이트 MISFET의 수소가 함유되지 않은 유중 내에서의 게이트 전압의 드리프트를 나타내었다. 공기중에서는 둘다 안정하지만 유중에서 Pd/Pt 게이트 MISFET는 상당한 드리프트가 나타났다. 그 이유는 정확히 알 수 없으나 Pd/Pt와 Si_3N_4 계면에 절연유의 주성분인 탄화수소화합물이 침투하기 때문으로 추측된다. 반면에 Pd/NiCr 게이트 MISFET는 상당한 안정성을 나타내었다.

그림 5에는 80 °C의 절연유속에서 Pd/NiCr 게이트 MISFET의 수소응답을 나타내었다. 수소농도에 따른 수소감지 FET 및 기준 FET의 문턱전압 변화의 차(ΔV)를 낮은 드리프트와 낮은 노이즈 특성을 가지는 연산증폭기로 증폭하였다. 변압기내의 수소농도가 800 ppm이상이



(a)



(b)

그림 4. (a) Pd/NiCr 및 (b) Pd/Pt 게이트 MISFET의 절연유 속에서의 초기 드리프트 특성
Fig. 4. Initial drift characteristics of (a) Pd/NiCr and (b) Pd/Pt gate MISFETs in oil.

되면 절연파괴의 위험이 있으므로, 유중 용존 수소감지 센서는 그 이상까지의 감지성을 나타내어야한다. Pd/Pt 게이트 MISFET 센서는 600 ppm 이상에서 거의 포화되어 변압기내의 고농도 수소가스량을 분별할수 없게 되지만, Pd/NiCr 게이트 MISFET 센서는 1000 ppm까지 비포화 감지특성을 보이고 있다.

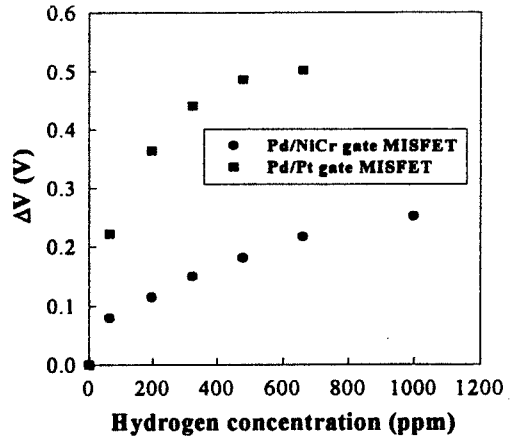


그림 5. Pd/NiCr 및 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서의 수소응답특성

Fig. 5. Differential voltage - hydrogen concentration characteristics of Pd/NiCr-gate and Pd/Pt-gate MISFETs.

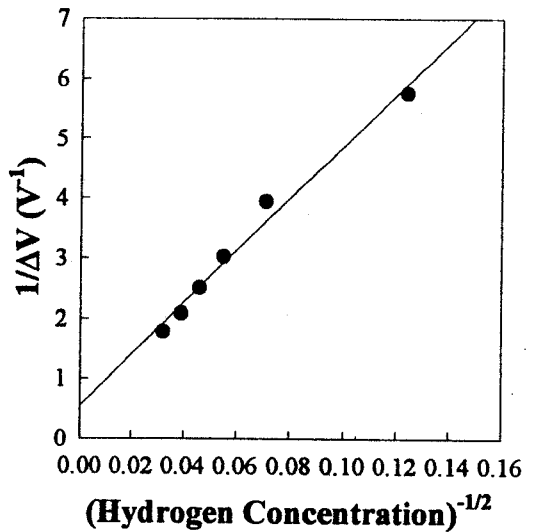


그림 6. 그림 5의 결과로부터 계산된 (수소농도)^{-1/2}에 따른 1/ΔV의 변화

Fig. 6. $1/\Delta V$ vs $(\text{Hydrogen Concentration})^{1/2}$ calculated from experimental results in Fig. 5.

그림 5의 결과로부터 감도와 수소분압에 대한 수소응답을 그림 6에 나타내었다. 여기서 $1/\Delta V$ 를 변압기 오일

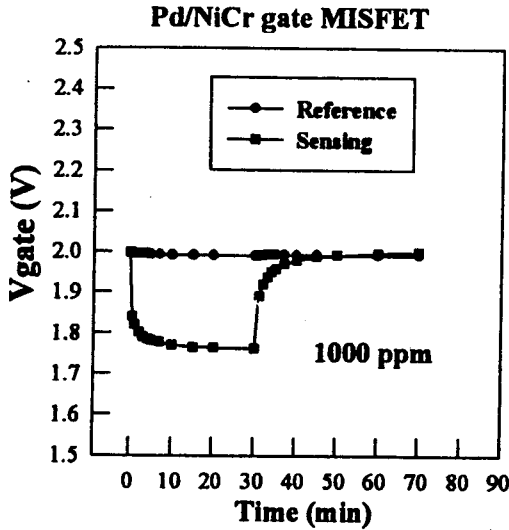
내에서 수소분압의 역평방근 $1/(P_{H_2})^{1/2}$ 에 대해 나타내었다. ΔV 는 수소에 의한 문턱전압의 변화이다. 이 경우 아래의 식에 의해 감도의 역은 수소분압의 역평방근의 함수에 대해 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

$$1/\Delta V = 1/(c\Delta V_{max}(P_{H_2})^{1/2}) + 1/\Delta V_{max}$$

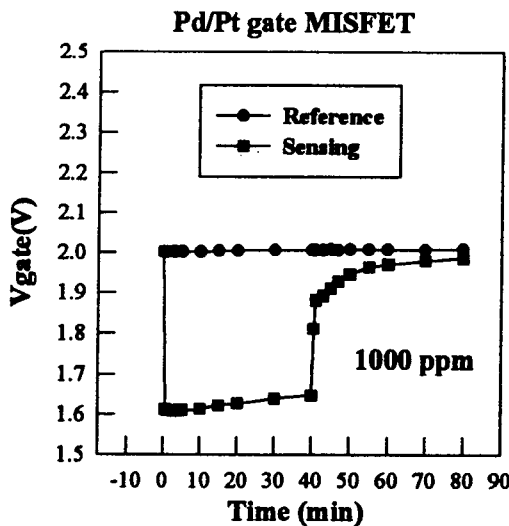
$1/(P_{H_2})^{1/2} = 0$ 의 절편에서 ΔV_{max} 는 700 mV임을 알 수 있으며, 이는 Pd/NiCr 게이트에 수소가 최대 흡수되었을 경우 문턱전압의 변화값이 된다³⁾.

그림 7은 80 °C, 1000 ppm의 수소가 들어있는 절연유에서의 시간응답 특성이다. Pd/NiCr 게이트 MISFET 센서와 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서의 기준 FET와 수소감지 FET의 게이트 전압을 나타내었다. Pd/NiCr 게이트 센서의 응답시간은 하강시간이 약 3 분정도였고, 수소가 포함되지 않은 절연유로 교체했을 때의 복귀시간은 약 6 분정도였다. Pd/NiCr 게이트 MISFET은 Pd/Pt 게이트 MISFET에 비해 감도는 낮지만 수소가 흡착되었을 때의 안정도와 원래의 값으로 복귀되는 정도는 매우 우수하였다.

그림 8은 Pd/Pt 게이트 및 Pd/NiCr 게이트 MISFET 센서의 온도에 따른 감지 FET 및 기준 FET의 게이트 전압을 각각 나타낸 것이다. Pd/Pt 게이트 MISFET의 경우 기준 FET의 게이트 금속(Au/NiCr)과 감지 FET의 게이트 금속(Pd/Pt)이 달라서 상당한 온도 드리프트를 보였다. 그러나 Pd/NiCr 게이트 MISFET의 NiCr은 기준 게이트 금속(Au/NiCr)의 삽입금속과 같기 때문에 기준 게이트의 변화가 0.98 mV/°C일 때 감지 게이트의 변화는 0.84 mV/°C로 차동형으로 만들었을 때 온도에 따른 드리프트가 거의 없다. 이같이 NiCr을 게이트의 삽입금속으로 사용하므로써, Au/NiCr 게이트 MISFET은 수소가스에 반응하지 않으므로 기준 FET로 쓸 수 있었고,



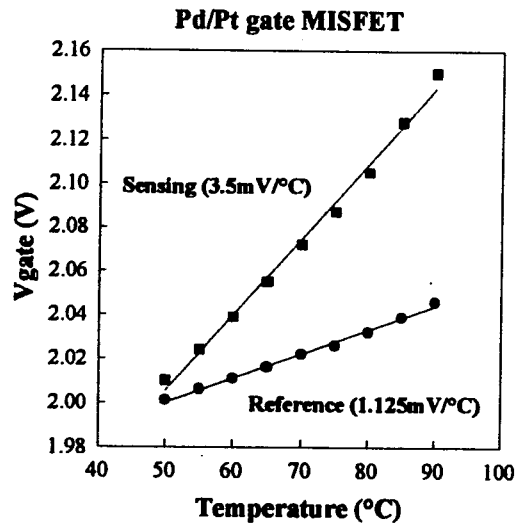
(a)



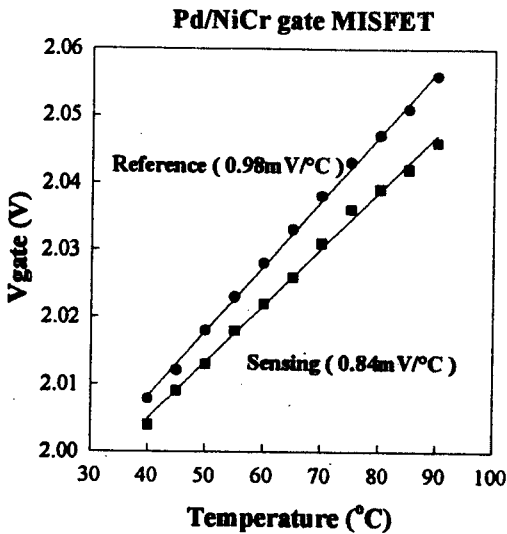
(b)

그림 7. 용존수소량 1000 ppm이 포함된 유중에서 시간에 따른 (a) Pd/NiCr 및 (b) Pd/Pt MISFET 게이트 전압의 변화

Fig. 7. Time-varying gate voltage of Pd/NiCr-gate and Pd/Pt-gate MISFET in oil dissolved with 1000 ppm hydrogen.



(a)



(b)

그림 8. 온도에 따른 Pd/Pt 및 Pd/NiCr 게이트 MISFET의 게이트 전압 변화

Fig. 8. Gate voltage-temperature characteristics of Pd/Pt and Pd/NiCr gate MISFETs.

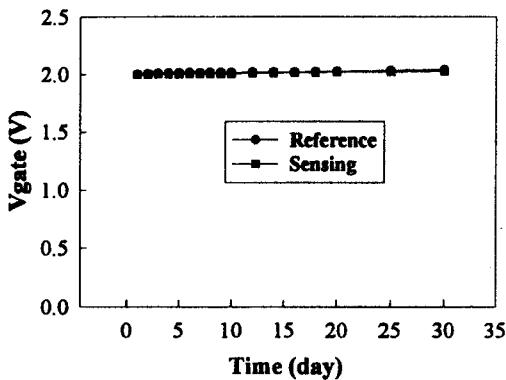


그림 9. Pd/NiCr 게이트 센서의 장기안정도

Fig. 9. Long-term stability of Pd/NiCr gate MISFET.

또한 Pd/NiCr 게이트 MISFET는 수소가스에 민감하게 반응함으로 감지 FET로 사용할 수 있게 되었다. 또한 각 소자의 온도 드리프트도 유사하므로 차동구동 시킴으로써 온도변화에 대한 센서의 드리프트현상을 제거할 수 있었다.

그림 9는 제작된 센서의 장기 안정도를 나타낸 것이다. 측정은 30 일간 80 °C의 순수 절연유속에서 행하였

다. 전체적으로 감지 FET의 게이트 전압은 35 mV 상승하였고 기준 FET는 48 mV 상승하여 비교적 안정한 특성을 나타내었다.

IV. 결론

Pd/NiCr 게이트 MISFET형 수소센서를 제작하고 그 특성을 조사하였다. 이 센서는 변압기 절연유중의 용존 수소량을 장시간 연속적으로 감지하기 위해 설계 및 제조되었다. Pd/Pt 게이트 MISFET은 이미 개발되었으나, 유중에서의 안정성과 600 ppm이상의 고농도 감지가 어려운 단점이 있었다. 따라서 센서의 유중 안정성과 고농도 감지를 위해서 감지금속으로 Pd/NiCr을 이용하였다. 감지 FET과 기준 FET의 게이트 금속에 공통으로 NiCr을 사용했기 때문에 차동쌍으로 구성하여 온도변화에 대한 드리프트와 FET 고유의 드리프트를 거의 제거할 수 있었다. 수소유입으로 인한 게이트 전압의 드리프트를 줄이기 위해 건식산화한 500Å의 SiO₂층위에 LPCVD법으로 Si₃N₄층을 500Å으로 성막하였고, Pd표면의 blister 방지와 고농도에서의 감도 향상을 위해 Pd와 절연막사이의 삽입 금속층으로 NiCr을 사용하였다.

측정결과 문턱전압의 변화는 200 ppm에서 120 mV, 500 ppm에서 180 mV, 1000 ppm에서 250 mV를 각각 나타내었다. 이는 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서의 감도보다 약 50 %정도 낮으나 온도에 대한 안정도와 수소에 의한 드리프트에 대한 안정도가 좋고 고농도까지 측정할 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] I. Lundstrom, 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. Lundstrom, A. Spetz, F. Winqvist, U. Ackelid, "Catalytic Metals and Field-effect Devices - a Useful Combination", Sensors and Actuators, vol. B1, pp. 15-20, 1990.
- [5] I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundqvist, "A Hydrogen-Sensitive MOS Field-Effect Transistor", Appl. Phys. Lett., vol. 26, pp. 55-56, 1975.
- [6] 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.
- [7] S. -Y. Choi, K. Takahashi, M. Esashi and T. Matsuo, "Stabilization of MISFET Hydrogen Sensors", Sensors and Actuators, vol. 9, pp. 353-361, 1986.
- [8] 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.
- [9] T. S. Beak, J. G. Lee, S. Y. Choi, "Detection of Hydrogen from Gases Dissolved in Transformer Oil by Pd/Pt MISFET", Transducer 95, pp.749~751, Stockholm, Sweden, 1995,
- [10] 백태성, 이재근, 최시영, "유중 용존 수소감지를 위한 Pd/Pt Gate MISFET 센서의 제조와 그 특성", 센서학회지, vol. 5 no. 4 pp. 41~46, 1996.
- [11] K. Dobos, M. Armgarth, G. Zimmer and I. Lundstrom, "The Influence of Different Insulators on Palladium Gate Metal Insulator Semiconductor Hydrogen Sensors," IEEE Trans. on Electron Devices, vol. ED-31, pp. 508-510, 1984.

 著 者 紹 介



김갑식

1972년 11월 19일생. 1995년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1997년 2월 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1997년 3월~현재 LG전자 DISPLAY사업본부 PDP개발팀 연구원. 관심분야 :

반도체 센서, PDP 회로 설계

이재근

「센서학회지 제3권 제1호」 논문 94-3-1-03 p. 25 참조.
현재 경북대학교 센서기술연구소 연구원

함성호

「센서학회지 제5권 제5호」, 논문 96-5-5-03, p. 29 참조.
현재 경북대학교 전자·전기공학부 조교수

최시영

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