

논문 2000-9-2-04

## 수중 수소 감지를 위한 MISFET형 센서제작과 그 특성 조용수, 손승현, 최시영

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

Yong-Soo Cho, Seung-Hyun Son, and Sie-Young Choi

#### 요약

정류수 내 수소 가스를 감지할 수 있는 Pd 박막을 가진 Pd/Pt 게이트 MISFET 수소센서를 제조하였다. 감지 게이트 MISFET와 기준 게이트 MISFET의 차동형 센서로 제작하여 MOSFET 고유의 드리프트를 최소화하였다. 수소유입으로 인한 드리프트는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>의 이중 게이트 절연막으로 줄였고, 수소에 의한 Pd의 격자 팽창에 의해 생기는 블리스터는 Pt을 넣어서 제거하였다. Pd 박막을 수소 여과기로 사용한 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서로 측정된 결과 0~500 ppm 사이에서 선형적인 출력 특성을 얻을 수 있었다. 30 일간 50℃의 정류수 속에서 장기안정도를 측정하였다. 전체적으로 감지 FET의 게이트 전압은 35 mV 상승하였고, 기준 FET는 48 mV 상승하여 안정한 특성을 나타내었다.

#### Abstract

In this work, Pd/Pt gate MISFET sensor using Pd membrane was fabricated to detect the hydrogen in DI water. A differential pair-type was used to minimize the intrinsic voltage drift of the MISFET. To avoid hydrogen induced drift of the sensor, the silicon dioxide/silicon nitride double layer was used as the gate insulator of the FET's. In order to eliminate the blister formation on the surface of the hydrogen sensing gate metal, Pd/Pt double metal layer was deposited on the gate insulator. For this type of application sensors need to be isolated from the DI water, and a Pd membrane was used to separate the sensor from the DI water. The output voltage change due to the variation of hydrogen concentration is linear from 100ppm to 500 ppm.

#### 1. 서론

Pd, Pt 및 Ir 등과 같은 촉매금속은 수소가스를 흡착하여 일함수의 변화가 발생한다.<sup>[1,2]</sup> 1975년 Lundström 등<sup>[1-7]</sup>에 의해 Pd를 게이트 물질로 하는 MOSFET (metal oxide semiconductor field-effect transistor)형 가스 센서가 제작된 후 게이트 전극물질을 바꾸거나, 게이트 표면형상을 바꾸는 등 많은 연구가 이루어져

왔으며, 이러한 촉매금속을 MISFET(metal insulator semiconductor field-effect transistor)의 게이트 금속을 사용한<sup>[3]</sup> 수소 감지 소자가 활발하게 개발되어 왔다.<sup>[4-6]</sup> 소자 자체의 드리프트(drift)나 수소 노출시 생기는 드리프트 등 센서의 안정성 문제도 많이 개선되어 왔다.<sup>[8-10]</sup> MOS형 센서는 수소가스 센서를 이용한 수소 누출 감지기, 화재 경보기, 암모니아 가스센서를 이용한 생화학분석등 적용분야도 넓어지고 있는 추세이며, 최근에는 지금까지 연구된 센서특성에 대한 정보

경북대학교 전자전기공학부 (School of Electronic & Electrical Eng., Kyungpook National Univ.)

<접수일자 : 2000년 1월 17일>

를 바탕으로 '전자코시스템'의 개발에 대한 연구가<sup>[11-12]</sup> 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 MOS형 센서를 이용하여 원자력 발전소와 화력 발전소에 필요한 수중 수소를 감지할 수 있는 센서를 개발 하고자 하였다. 원자력 및 화력 발전의 발전기 스테이터 카와 코일의 가열을 방지하기 위해서 카와 코일 내에는 정류수를 흘려 냉각시키고 있으며 고정된 스테이터와 회전하는 로터 사이에는 수소가스를 흘려서 냉각하고 있다. 그 로터의 고속회전, 마찰, 이물질 유입 등으로 스테이터 코일에 pinhole이 발생하여 고압의 수소가스가 스테이터 코일 내의 냉각제인 정류수속으로 침투하게 된다. 따라서 로터의 냉각이 제대로 이루어지지 않아 발전기의 고장이 발생한다. 그러므로 발전기 스테이터 카와 코일 내의 정류수에서의 가스분석은 발전기 이상진단에 필수적이다. 수중의 수소를 감지하기 위해 Pd 박막의 수소투과 특성을 이용하여, Pd 박막을 수소 여과기로 사용한 Pd/Pt 게이트 MISFET 수소센서를 제조하여 그 특성을 조사하였다.

II. 센서 제작 및 측정방법

Pd 게이트 MOS 소자는 수소에 대해 높은 감도와 선택성을 가지지만 안정성이 낮다. 이러한 불안정성의 요인은 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 SiO<sub>2</sub> 층에 흡착된 수소원자들로 인하여 정상적인 수소변화에 겹쳐지는 문턱전압 또는 평탄대역전압 변화분의 증가를 의미한다.<sup>[8-10]</sup> 수소유도 드리프트를 없애기 위해 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 절연층을 FET의 Pd 게이트 금속과 SiO<sub>2</sub> 층 사이에 형성하였다.<sup>[9-10]</sup> MISFET소자 고유의 드리프트는 실리콘 산화막과 실리콘산화막-실리콘 계면에서의 이동성 이온전하의 변화, 복사유도전하, 산화물 트랩 그리고 고정 산화물 전하등에 의해서 일어난다.<sup>[9-10]</sup> 이 드리프트를 최소화하기 위해 Pd/Pt 게이트 수소감지 FET와 Au/Cr 게이트 기준 FET의 차동형 구조로 설계하였다.<sup>[8-10]</sup> 같은 내인성 드리프트를 가지도록 감지 FET와 기준 FET 모두 채널길이 50 μm, 폭 250 μm로 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 동작시 기능을 하지 못한다. 이러한 블리스터 형성을 없애기 위해서 게이트 구조를 Pd/Pt 이중 금속으로 하였다.<sup>[10]</sup>

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.<sup>[13,14]</sup>

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.

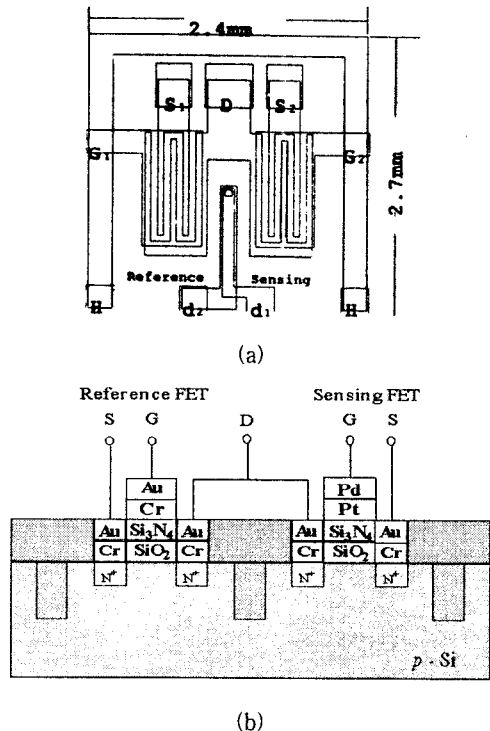


그림 1. 차동형 MISFET 수소센서의 도식도  
(a) 최종 마스크 패턴 (b) 제작된 소자의 단면도

Fig. 1 Schematic diagram of the differential type MISFET hydrogen sensor.  
(a) final mask pattern  
(b) cross sectional scematic

Pd 박막은 수소가스가 Pd 표면에서 흡착, 해리, 벌크 전이, 확산, 투과 특성이 있다. 투과율은 다음과 같은 이론에 의해서 구할 수 있다. 먼저 Fick's law에 의해서 투과 가스 속도 R을 구하면

$$R = -D \frac{dC}{dX} \quad (1)$$

여기서 D는 확산상수, C는 가스밀도, 그리고 X는 거리를 나타내고 있다. 투과된 가스의 양은 위의 식에 의해서

$$q = DA \int_0^t \left( -\frac{dC}{dX} \right)_{x=L} dt \quad (2)$$

$$q = \frac{DA(C_1 - C_2)t}{L} \quad (3)$$

여기서, C1과 C2는 양쪽 부분의 가스밀도, t는 가스가 투과되는 시간을 나타낸다.

Henry's law로부터 가스 밀도를 가스압력에 대한 함수로 나타낼 수 있다.

$$C_i = S P_i \quad (4)$$

여기서 S는 금속의 가스에 대한 용해도를 의미한다. Henry's law를 (3)식에 대입하여 다음식을 유도할 수 있다.

$$q = \frac{DS(P_1 - P_2)At}{L} \quad (5)$$

위의 식에 Pd 박막의 확산상수 D, 용해도 S, 단위면적 A, (P1 - P2), t, 그리고 L값을 넣으면 투과된 수소의 양을 알 수 있다. 그리고 그 투과된 양으로부터 투과율 J를 구할 수 있다.

$$J = DS \quad (6)$$

$$J = \frac{qL}{(P_1 - P_2)At} \quad (7)$$

제작된 센서는 50 μm Pd 박막을 이용하여 수중과 센서를 분리시켰다. 그림 2는 수중의 수소를 측정하기 위해 제작된 센서의 개략도이다.

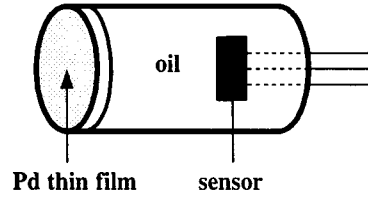


그림 2. 정류수내 수소를 측정하기 위한 수소센서의 개략도

Fig. 2 Schematic diagram of the sensor structure 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 Vg에 대해 더해지는 여분의 전압 ΔV를 발생시키고 Pd 금속의 일함수는 등가적으로 감소한다. 이러한 Pd의 일함수 변화로 Pd MOSFET의 전류대 전압곡선은 전압축을 따라 이동된다. 이 문턱전압 VT의 변화량은 쌍극자층의 수소원자 농도에 의존하므로 결과적으로 수소가스 농도에 비례하게 된다. 그림 3, 그림 4는 측정장치의 개략도와 측정회로이다. 일정한 수소농도와 온도를 유지하기 위하여 삼각플라스크 내에 센서를 넣고 고무마개로 실링하고 항온조 내에 넣어 실험하였다. 수소주입은 주사기를 사용하여 원하는 양을 주입하였다.

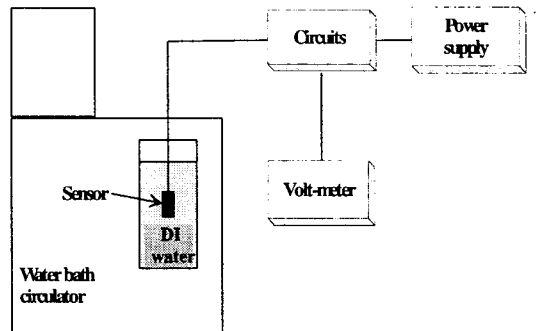


그림 3. 측정장치의 개략도

Fig. 3 The schematic diagram of the measuring system.

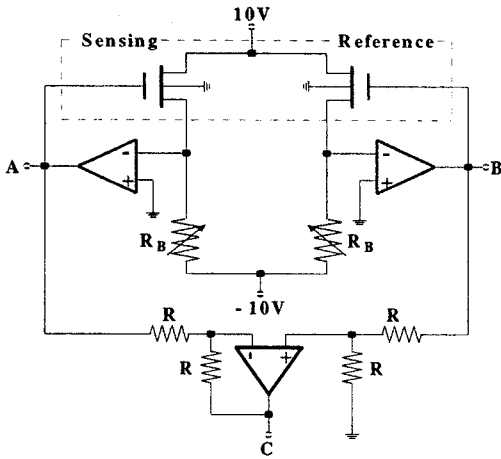


그림 4. 게이트 전압 및 수소응답 측정회로  
 Fig. 4 The measurement circuit of the gate voltage and the hydrogen response.

III. 결과 및 고찰

수중의 용존 수소량을 측정할 수 있는 기구가 없기 때문에 제작된 수소센서를 이용하여 정류수 내의 수소량을 알기 위해서 측정된 유중의 용존 수소량 데이터와 비교 분석했다.

절연유 샘플은 500 ml의 절연유 속에 일정한 양의 수소가스를 주사기로 밀어 넣은 뒤 24시간 후에 가스 분석기로 용존 수소량을 측정하여 준비하였다. 그림 5에 절연유 속에 주입한 수소량에 대한 용존수소량을 나타내었다. 이 데이터를 기준으로 하여 주사기로 주입한 cc 단위의 수소량을 ppm 단위로 환산하였다.

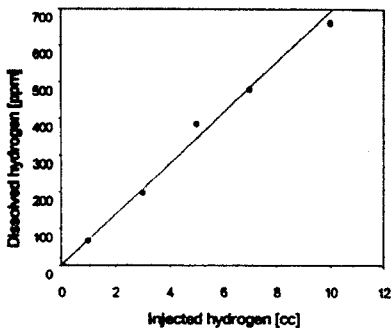


그림 5. 절연유에서 수소가스 주입량에 대한 용존수소량  
 Fig. 5 The concentration of dissolved hydrogen as a function of the injected hydrogen amount in oil.

그림 6은 제작한 Pd/Pt MISFET 센서를 HP4145 측정장비를 사용하여 전류-전압 특성을 조사한 결과이다. 일반적인 FET특성을 나타냄을 알 수 있다.

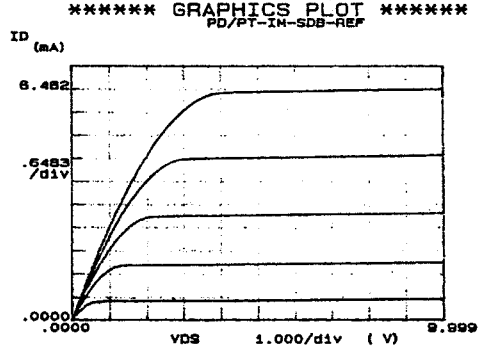


그림 6. MISFET형 수소센서의 전류-전압 특성  
 Fig. 6  $I_D$ - $V_{DS}$  characteristic of the MISFET hydrogen sensor.

그림 7은 50 °C의 절연유속에서 Pd/Pt 게이트 MISFET의 수소응답을 나타낸다. 센서계면에서 수소가스 분자들의 흡착, 반응 그리고 탈착 등의 운동으로 수소응답의 정상상태에서 얻은 등온선은 로그곡선을 보인다. 이 곡선은 수소가 없는 상태에서의 게이트전압  $V_{T0}$ 에 대해 정규화한 것이다. 65, 325, 그리고 585 ppm의 수소농도에 대해 게이트전압 변화는 각각 0.22, 0.44, 그리고 0.50 V였다.<sup>[13]</sup> 감지 FET와 기준 FET의 차는 낮은 드리프트와 낮은 노이즈 특성을 가지는 연산증폭기로 증폭되었다.

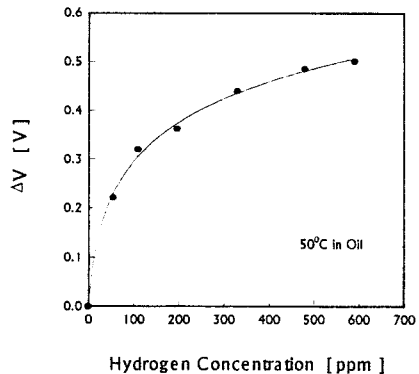


그림 7. 유중에서의 Pd/Pt 게이트 MISFET 센서의 수소응답  
 Fig. 7 The hydrogen response of the Pd/Pt double metal gate MISFET in oil.

Pd 박막은 수소의 용해도와 확산계수가 상당히 크므로 Pd 계는 연료전지, 수소저장문제, Pd 박막을 통한 수소기체의 정제 등과 관련, 특별한 관심을 받아왔다.<sup>[14]</sup> 수중의 수소를 감지하기 위해 Pd 박막의 수소투과 특성을 이용하여 센서를 제작하고 그 특성을 조사하였다.

정류수내 수소를 측정할 데이터가 없기 때문에 유중의 수소 측정 데이터와 비교하였다. 그림 8은 50 °C 유중과 정류수내 주입된 수소량에 대한 센서의 응답특성이다. 여기서 같은 수소량에 대하여 유중의 감도가 DI water 보다 더 크게 나타났다. 이는 유중의 수소 용해도가 수중의 수소 용해도보다 더 크기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다.

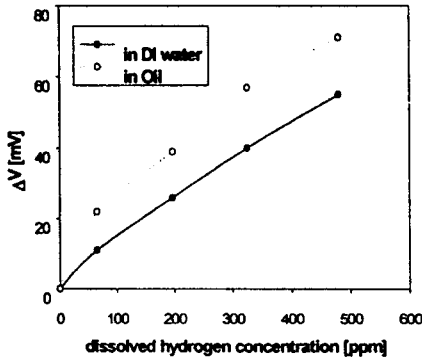


그림 8. Pd박막을 수소여과기로 사용한 Pd/Pt MISFET 센서의 수소 응답 특성

Fig. 8 The hydrogen response of the Pd/Pt MISFET sensor with Pd membrane.

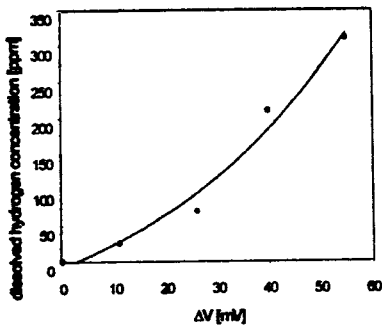


그림 9. 수소응답 변화 분에 대한 정류수내 수소량  
Fig. 9 Hydrogen concentration in DI water as a function of the measured sensor response.

유중과 정류수의 응답특성을 조사하여 비교하였다. 그림 9은 그림 8의 유중과 수중의 응답특성을 비교하여 수소응답 변화 분에 대한 정류수내 수소를 나타내었다. 정류수내의 센서의 수소응답 특성을 안다면 정류수내의 용존 수소량을 알 수 있다.

Pd 박막은 온도에 따라서 수소 투과시간이 달라지고, 투과율이 달라지는데, 온도가 높아지면 수소 투과 시간은 짧아지고, 온도가 낮아지면 수소 투과 시간은 길어진다.<sup>[16]</sup> 온도 50 °C, 80 °C에서 측정된 실험결과를 그림 10에 나타내었다. 이 그래프에서 보듯이 수소 투과율은 온도와 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있었다.

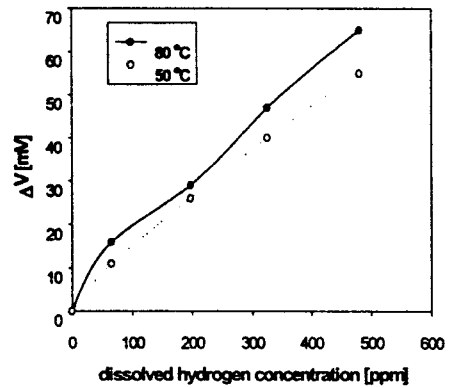


그림 10. 정류수 온도변화에 대한 수소응답 특성

Fig. 10 The hydrogen response characteristics of the sensor at different DI water temperature.

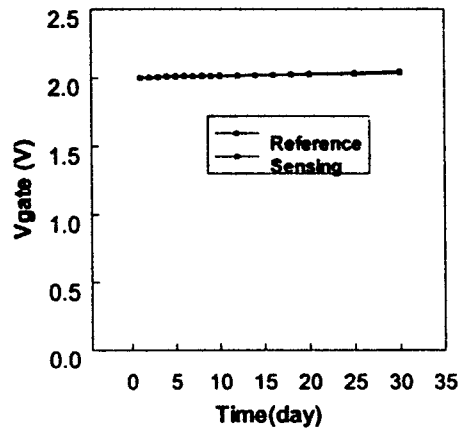


그림 11. Pd 박막을 여과기로 사용한 Pd/Pt MISFET 센서의 장기 안정도

Fig. 11 Long-term stability of Pd/Pt gate MISFET with Pd membrane.

그림 11은 제작된 소자의 장기 안정도를 나타낸 것이다. 측정은 30 일간 50°C의 순수 정류수 속에서 행하였다. 전체적으로 감지 FET의 게이트 전압은 35 mV 상승하였고, 기준 FET는 48 mV 상승하여 비교적 안정한 특성을 나타내었다.

#### IV. 결 론

정류수의 수소를 감지하기 위해 Pd 박막의 수소투과 특성을 이용하여, Pd 박막을 수소투과막으로 사용한 Pd/Pt 게이트 MISFET 수소센서를 제조하여 그 특성을 조사하였다. Pd/Pt gate MISFET 센서의 채널의 폭은 50  $\mu\text{m}$ 이고 길이는 250  $\mu\text{m}$ 이며 전체 칩크기는  $2.4 \times 2.7 \text{ mm}^2$ 이다. 감지 FET와 기준 FET의 차동쌍으로 구성하여 온도 변화에 대한 드리프트와 FET 고유의 드리프트를 거의 제거 할 수 있었다. 수소유입으로 인한 드리프트를 줄이기 위해  $\text{SiO}_2$ 층위에  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 층을 증착하였고 Pd 표면의 블리스터를 방지하기 위해 Pd/Pt 이중 게이트 금속을 이용하였다. 50  $\mu\text{m}$  두께의 Pd 박막을 수소 투과막으로 사용하였고, 캡슐로 제작된 Pd 박막의 외경은 19.5 cm, 캡슐의 길이는 6 cm였다. 캡슐은 절연유로 채웠고 Pd 박막과 캡슐은 에폭시를 사용하여 실링 하였다.

이전까지 정류수내의 수소량을 측정할 수 있는 방법이 없었기 때문에 제작한 센서를 이용하여 절연유 중의 수소량을 먼저 조사하고 정류수 중의 수소량 실험결과와 비교하여 정류수내의 수소량을 나타냈다. 50 °C 정류수 내의 수소량에 따른 센서의 수소응답 특성은 0 ppm에서 500 ppm까지 선형적인 특성을 나타냈다. 절연유 중의 수소량과 비교하여 수소응답 변화분에 대한 수소량을 구할 수 있었다. 수소농도 변화에 따른 출력전압은 0 ppm에서 500 ppm 영역에서 1.14 mV/10 ppm 정도로 나타났다.

감도가 큰 값은 아니지만 선형성을 가지고 있으므로 감도를 개선한다면 유용한 센서로 사용 될 수 있을 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 전력기술기초연구 지원에 의하여 연구 되었음을 감사드립니다.

#### V. 참고문헌

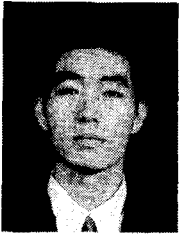
- [1] J. W. Simons and T. B. Flanagan, "Absorption Isotherms of Hydrogen in the Phase of the Hydrogen-Palladium System," *J. Phys. Chem.*, vol. 69, pp. 3773-3781, 1965
- [2] R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl, "Adsorption of Hydrogen On Pd," *Surf. Sci.*, vol. 99, pp. 320-340, 1980.
- [3] I. Lundström, A. Spetz, F. Winquist, U. Ackelid and H. Sundgren, "Catalytic Metals and Field-Effect Devices - a Useful Combination", *Sensors and Actuators*, vol. B1, pp. 15-20, 1990.
- [4] 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.
- [5] I. Lundstrom, S. Shivaraman and C. Svensson, "A Hydrogen-Sensitive Pd-gate MOS Transistor" *J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 3876-3881, 1975.
- [6] 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.
- [7] T. L. Poteat and B. Lalevic, "Transition Metal-Gate MOS Gaseous Detectors," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-29, pp. 123-129, 1982.
- [8] 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.
- [9] F. Winquist 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.
- [10] 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.
- [11] I. Lundström, T. Ederth, H. kariis, H. Sundgren, A. Spetz, F. Winqvist, Recent developments in field-effect gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 23, 127-133, 1995.
- [12] M. Holmgerg, F. Winqvist, I. Lundström, J. W. Gardner, E. L. Hines, Identification of paper quality using a hybrid electronic nose, *Sensors and Actuators, B* 26-27, 246-249, 1995.
- [13] 백태성, 이재곤, 최시영, "유중 용존 수소감지를 위한 Pd/Pt Gate MISFET 센서의 제조와 그 특성", *센서학회지*, vol. 5, no .4, pp. 41~46. 1996.
- [14] 김갑식, 이재곤, 최시영, "유중 용존 수소감지를 위한 Pd/Pt Gate MISFET 센서의 제조와 그 특성", *센서학회지*, vol. 5, No. 4, pp. 41~ 46. 1996.
- [15] 이우진, "Pd 기지 위에 전착된 순수한 Pd, Pd-Ni 및 Pd-Au 합금층을 통한 수소 투과에 대한 연구.", Department of Materials Science and Engineering, *KAIST*. 1996.
- [16] Sie-Young Choi, 'Fabrication of Palladium gate MISFET hydrogen gas sensors', Department of Electronic Engineering, Tohoku Univ. 1986

---

著 者 紹 介

---



**조 용 수**  
 1973년 10월 8일생  
 1992년 인제대학교 전자공학과 졸업(공학사), 2000년 경북대학교 전자공학과 반도체전공 졸업(석사)  
 현재 동대학 전자공학과 박사과정  
 주관심분야 : 수소센서, 압력센서,

DISPLAY

**손 승 현**

『센서학회지 제 7권 제3호』 논문98-7-3-04, p.178참고  
 현재 경북대학교 전자공학과 박사과정

**최 시 영**

『센서학회지 제 1권 제1호』 논문 92-11, p.100 참고  
 현재 경북대학교 전자전기공학부 교수