

다공질 실리콘 양극산화막의 형성과 감습특성

\*최복길<sup>1</sup>, 이동희<sup>2</sup>, 유지호<sup>3</sup>, 심영권<sup>3</sup>

<sup>1</sup>공주대학교 전기공학과, <sup>2</sup>수원대학교 전기공학과, <sup>3</sup>고려대학교 전기공학과

Formation and Humidity-Sensitive Characteristics of Anodically Oxidized Porous Silicon Films

<sup>1</sup>Bok-Gil Choi, <sup>2</sup>Dong-Hee Rhie, <sup>3</sup>Jee-Ho Ryoo, <sup>3</sup>Yung-Kwon Sung

<sup>1</sup>Kongju University, <sup>2</sup>Suwon University, <sup>3</sup>Korea University

**Abstract** - The formation properties and oxidation mechanism of electrochemically oxidized porous silicon(OPS) films have been studied. To examine the humidity-sensitive properties of OPS films, surface-type and bulk-type humidity sensors were fabricated. The oxidized thickness of porous silicon layer(PSL) increases with the charge supplied during electrochemical oxidation and current density. The humidity sensor shows high sensitivity at high relative humidity in low temperature. The sensitivity and linearity can be improved by increasing a porosity of PSL.

콘층을 전기화학적으로 산화시켜 형성하였다. 다공질 실리콘 양극산화막의 감습특성을 조사하기 위해 서로 상부에 interdigitated comblike 전극을 형성함으로써 surface-type의 센서를 제작하였다. 또한 수분의 통기가 가능하도록 100Å의 Pt를 서퍼터링하여 1.8×1.8mm<sup>2</sup>의 패켄을 형성한 위에 추가로 2000Å의 Au를 서퍼터링하여 평행전극을 형성함으로써 MOS 구조를 갖는 bulk-type의 센서를 제작하였다. 제조된 습도센서는 TO-5 header 위에 조립하여 측정용에 사용하였다. 그림 1은 제조된 습도센서의 도식적 구조를 보여준다.

1. 서론

산업기술이 고도화되고 자동화가 이루어짐에 따라 인간생활을 안락하게 하고 물리화학적 정보를 정밀하게 측정하며 생산공정을 제어하기 위해 재현성, 감도, 동작 및 측정범위, 안정성, 신뢰성 등의 감지특성이 우수하고 저렴하며 소형화, 집적화가 가능한 다양한 센서물질 및 제조기술의 개발이 요구되고 있다[1]. 그런데 기존의 개발된 습도센서용 물질을 사용하여 반도체 집적센서를 제작하기 위해서는 감지막의 제조과정이 신호처리 회로나 반도체소자 특성에 영향을 주지 않으면서 사진식각공정에서 사용되는 화학물질에 저항성이 있어야 하며 감지막이 산화막 혹은 보호막과 친화하는 성질이 있는 것이 요구되는 등 많은 제약이 있다[2]. 한편 다공질 실리콘 산화막[3]은 다공성과 실리콘 산화막의 수화특성에 의해 양호한 감도와 응답특성을 갖는 감습특성을 나타낼 것으로 보여지며 기존의 planar 기술을 사용하여 감지막을 형성하는데 있어 제조공정상 제약이 없으므로 유망한 집적센서용 습도 감지막이 될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 다공질 실리콘층을 전기화학적으로 산화시켜 다공질 실리콘 양극산화막의 형성특성을 조사하고 형성된 다공질 실리콘 양극산화막의 제조조건에 따른 습도에 대한 전기전도 및 유전특성을 검토함으로써 습도센서의 제작을 위한 감지막으로 요구되는 감도, 재현성, 응답특성등을 고찰하였다.

2. 실험 방법

시료의 제작을 위해 저항율이 1-10Ω·cm인 P형 단결정 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 전해 과정에서 균일한 양극 전류 분포를 얻기 위해 기판 뒷면에 진공증착장치를 이용하여 두께 2000Å의 Al을 퇴적하고 열처리하여 오믹 접촉을 만들었다. two-cell 양극반용장치를 이용하여 49% HF:ethanol = 1:1인 전해액내에서 전원공급장치로부터 실리콘 양극과 백금 음극을 통해 일정 전류를 흘려 전기분해하여 다공질 실리콘층을 형성하였다. 다공질 실리콘 양극산화막은 동일한 양극반용장치를 사용하여 0.1M KNO<sub>3</sub> 용액내에서 정전류 또는 정전압 조건으로 다공질 실리

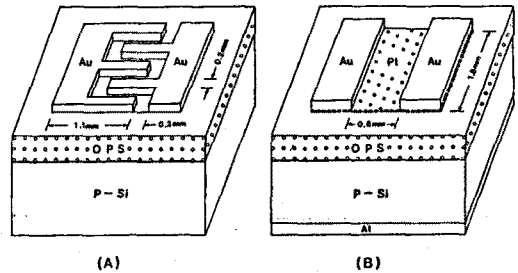


Fig.1 Schematic views of OPS humidity sensors : (a) surface-type, (b) bulk-type.

SEM관찰과 SIMS 분석을 통해 다공질 실리콘의 양극산화기구를 고찰하였다. 다공질 실리콘 양극산화막의 감습특성을 조사하기 위해 gas-handling system을 구성하여 carrier gas로 N<sub>2</sub>를 사용하고 flow rate를 1l/min으로 하였으며 silicagen을 통한 dry N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O bubbling을 통한 wet N<sub>2</sub>의 혼합비를 조절하여 습도를 변화시켰다. surface-type 습도센서의 미소전류와 bulk-type 습도센서의 정전용량은 electrometer와 LCR meter를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 양극전류밀도를 1mA/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 하여 PSL을 양극산화시킨 경우 양극반용시간에 따른 양극전압의 변화를 나타낸다. 양극반용시간이 경과함에 따라 양극전압이 서서히 증가하여 공급된 전하량이 어떤 임계값을 넘어서게 되면 급속히 상승한다. 이와 같은 임계값은 PSL의 두께가 두꺼우면 증가하며 양극산화가 정지하게 되는 시점과 상관관계를 갖게 된다. 다공질 실리콘의 양극산화에는 실리콘의 가전자대에서 공급되는 정공이 포함되며 다공질 실리콘과 벌크 실리콘의 계면에서 세공의 선단에 전계가 강화되므로 정공이 실리콘과 전해질의 계면에 도달하게 되고 양극산화는 다공질 실리콘과 벌크 실리콘의 계면에 존재하는 세공의 선

단에서 개시된다. 양극산화가 진행됨에 따라 다공질 실리콘과 벌크 실리콘의 계면에 존재하는 세공의 선단에 형성되는 산화막은 다공질 실리콘 내부에 비해 더욱 두꺼워지므로 일정 전류밀도하에서 양극전압은 계속 증가하며 최종적으로 세공 선단에 형성된 산화막이 연속적으로 서로 접하게 되어 다공질 실리콘과 벌크 실리콘과의 전기적 접촉이 차단된다. 이 시점에서 양극산화반응의 진행은 어렵게 되며 일정 전류밀도하에서 양극전압은 급속한 증가를 보이게 되고 다공질 실리콘층내에 산화되지 않은 부분이 남게 된다. 다공질 실리콘층의 두께가 두꺼워지면 다공질 실리콘층내에서 전해액과 접하게 되는 실리콘의 표면적이 넓어지므로 다공질 실리콘층과 벌크 실리콘과의 전기적 접촉이 차단되기 까지 공급된 전하량은 증가한다.

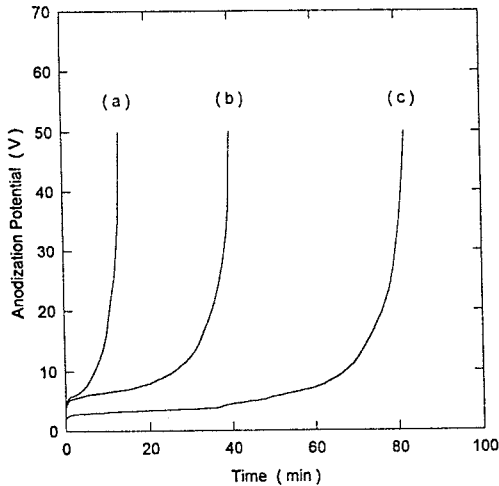


Fig. 2 Variations of the anodization potential as a function of time during anodic oxidation of PSL at constant current density of  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ . The thickness of PSL: (a) 0.3, (b) 1, and (c)  $2\mu\text{m}$ .

그림 3은 두께  $2\mu\text{m}$ 의 다공질 실리콘을 정전압 조건으로 양극산화시킨 경우 양극반응시간에 따른 양극전류밀도의 변화를 나타낸다. 양극전압을 인가한 초기에는 실리콘과 전해액의 계면에 정공의 공급이 용이하여 큰 전류가 흐르게 되나 양극산화가 진행됨에 따라 양극전류는 계속적으로 감소하여 초기값에 비해 무시할 수 있을 정도로 작아진다. 인가전압이 높을수록 전계가 강화되므로 양극산화가 정지할 때까지 공급된 전하량이 크게 되고 산화량이 증가하며 다공질 실리콘층과 벌크 실리콘의 계면에서 연속적인 산화막의 형성으로 전기적 접촉이 차단되면 전류는 거의 흐르지 않게 된다.

그림 4는 전류밀도와 양극반응시간을 각각  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 30sec로 하여 제조한 다공질 실리콘층을 10V의 일정 전압을 인가하여 양극산화시킨 경우  $\text{SiO}_2$ 의 깊이분포를 SIMS를 사용하여 분석한 결과이다. 양극산화가 진행됨에 따라 산화량은 증가하며 전계가 집중되는 다공질 실리콘층과 벌크 실리콘의 계면에서 산화반응이 주로 발생하여 다공질 실리콘의 표면쪽으로 산화막이 성장해 갈 수 있다.

그림 5는 전류밀도와 양극반응시간을 각각  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 1min으로 하여 제조한 다공질 실리콘층에 10V를 인가하여 1분 동안 양극산화시킨 시료를 조개어 1wt% 희석 HF용액을 사용하여 표면을 식각한 다음 단면을 관찰한 SEM 사진이다. 다공질 실리콘층의 바닥에서 다공질 실리콘층이 침식되는 결과로부터 양극산화가 다공질 실리콘층과 벌크 실리콘층의 계면에서 다공질 실리콘층의 표면쪽으로 진행됨을 알 수 있다. 다공질 실리콘층의 표면에 산화되지 않

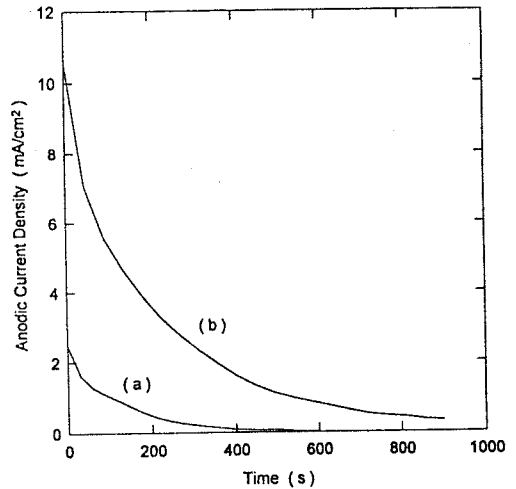


Fig. 3 Variations of the anodic current density as a function of time during electrochemical oxidation of PSL for different anodizing potentials: (a) 5, and (b) 10V. The thickness of PSL is  $2\mu\text{m}$ .

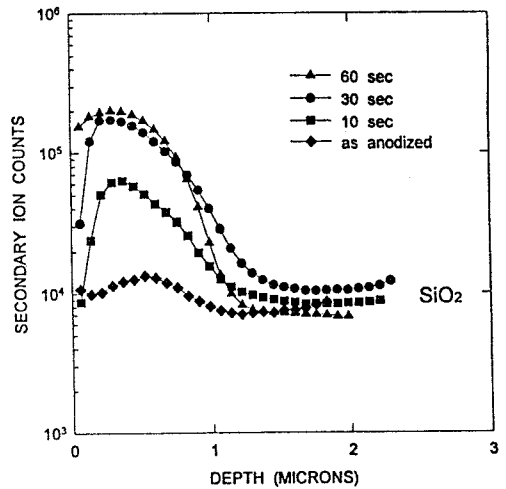


Fig. 4 SIMS depth profile of PSL anodically oxidized at constant anodization potential of 10V for different anodization times. The thickness of PSL is  $1\mu\text{m}$ .

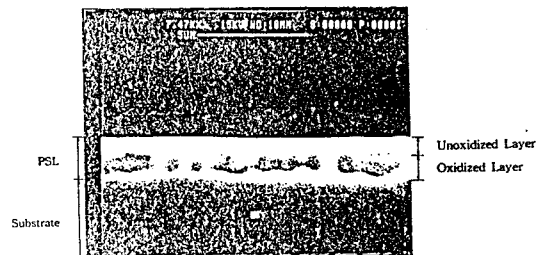


Fig. 5 SEM cross-section micrograph of PSL anodically oxidized at constant anodization potential of 10V for 1min. The sample has been lightly etched in dilute HF.

은 층이 존재하게 되므로 다공질 실리콘층을 양극산화가 정지하게 되는 시점까지 산화시켜 계면에 완전 산화막을 형성시킨 다음 다공질 실리콘층의 표면에 실리콘 단결정을 피적시킴으로써 다공질 실리콘 양극 산화막을 SOI 구조를 형성하는 데 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

그림 6은 전류밀도와 양극반응시간을 각각  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 30sec로 하여 다공질 실리콘을 형성하고 양극산화 전류밀도와 양극산화시간을 각각  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ , 30min으로 하여 양극산화시켜 얻은 다공질 실리콘 양극 산화막을 이용하여 제조한 surface-type 습도센서의 온도변화에 따른 상대습도에 대한 센서전류의 의존성을 나타낸다. 센서전류는 빗형전극 사이에 1V의 바이어스를 인가하여 측정하였다. 저온( $0^\circ\text{C}$ )에서는 저습도에서 감도가 낮으나 고습도에서 높은 감도를 나타내며 수분의 흡탈착 과정에서 hysteresis 현상이 관측된다. 온도가 상승하면 저습도에서 센서전류가 상승하며 hysteresis 현상이 줄어들고 감지범위는 확장되나 감도는 떨어진다. 습도가 높아지면 세공에서 물의 응축이 발생하게 되고[4] 흡착층에서 양성자에 의한 전기전도 외에 전해질에서의 같은 이온성 전도가 더해져 전기전도는 더욱 증가한다[1]. 낮은 온도에서는 세공에 응축된 물의 양이 많으므로 탈착과정에서 큰 세공이 작은 세공으로부터 수분의 탈착을 차례하는 작용에 의해 발생하는 hysteresis 현상이 크게 나타난다[5]. 온도가 높아지면 흡착된 물 분자의 해리가 용이하여 저습도에서 전기전도는 증가하나 세공에서 수분의 응축이 작아지므로 감도는 떨어진다.

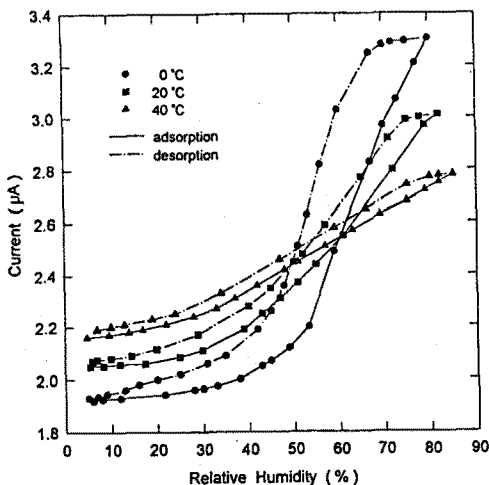


Fig.6 Relationship between sensor current and relative humidity for different measuring temperatures. The measurements were done under 1V bias.

그림 7은 다공도가 각각 38%, 55%인 두께  $1\mu\text{m}$ 의 다공질 실리콘층을 양극산화 전류밀도와 양극산화시간을 각각  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ , 30min으로 하여 양극산화시켜 얻은 다공질 실리콘 양극 산화막을 이용하여 제조한 bulk-type 습도센서의 상대습도에 대한 센서 정전용량의 의존성을 나타낸다. 낮은 다공도(38%)의 경우 저습도에서는 감도가 낮으나 50% 이상의 상대습도에서 감도가 상승하였다. 높은 다공도(55%)에서는 정전용량이 증가하고 큰 습도영역에 걸쳐 습도 변화에 대해 거의 직선적인 높은 감도를 나타내었다. 다공질 실리콘 양극 산화막의 다공도가 증가하면 세공에서 표면적이 증가하게 되고 따라서 수분의 흡착과 응축이 많아지게 되므로 정전용량은 증가한다. 높은 다공도(55%)에서 센서의 감도와 감지범위가 크게 개선되고 있으므로 다공질 실리콘의 형성조건을 조절함으로써 센서의 감지특성을 최적화할 수 있을 것으로 기대된다.

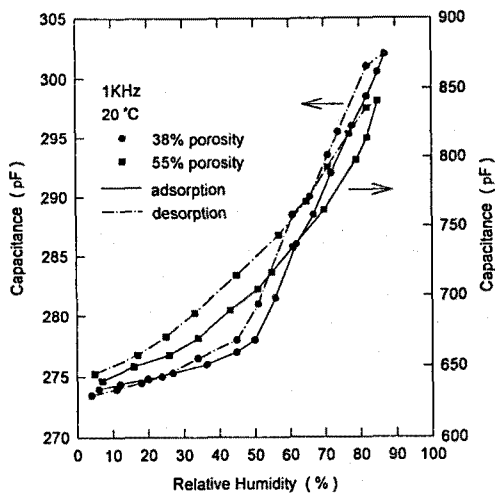


Fig.7 Relationship between sensor capacitance and relative humidity for different PSL porosities. The measurements were done under 1KHz at  $20^\circ\text{C}$ .

#### 4. 결 론

다공질 실리콘 양극 산화막의 형성특성을 조사하고 습도에 대한 전기전도 및 유전특성의 변화를 측정하여 감지막으로 요구되는 감도 및 재현성과 감습기구 등을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 다공질 실리콘과 벌크 실리콘과의 전기적 접촉이 차단되는 시점에서 양극전압이 급속히 상승하며 두께가 두꺼워지면 공급된 전하량이 증가하여 산화량이 증가한다. 양극산화는 전계가 집중되는 PSL과 벌크 실리콘의 계면에서 주로 발생하여 PSL의 표면쪽으로 진행된다.

2. surface-type 습도센서는 낮은 온도 고습도에서 높은 감도를 나타내나 hysteresis 현상이 크며 온도가 상승하면 hysteresis 현상은 줄어들고 감지범위는 확장되나 감도가 떨어진다. bulk-type 습도센서는 다공도를 크게 하면 센서의 감도와 감지범위가 개선되며 PSL의 형성조건을 조절함으로써 센서의 감지특성을 최적화할 수 있을 것으로 보인다.

#### 참 고 문 헌

- [1] B.M. Kulwicki, "Humidity Sensors", J. Am. Ceram. Soc., Vol.74, No. 4, pp.697-708, 1991.
- [2] S. Middelhoek and S.A. Audet, "Silicon Sensors", Academic Press, pp.271, 1989.
- [3] Y. Arita, K. Kuranari and Y. Sunohara, "Thermal behavior of porous silicon", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 15, No. 9, pp.1655-1664, 1976.
- [4] R.C. Anderson, R.S. Muller and C.W. Tobias, "Investigations of porous silicon for vapor sensing", Sensors and Actuators, Vol. A21-A23, pp. 835-839, 1990.
- [5] A. Richter, "Design considerations and performance of adsorptive humidity sensors with capacitive readout", The 7th International conference on Solid-State Sensors and Actuators, pp.310-313, 1993.

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 교육부 반도체 분야 학술연구조성비에 의해 수행되었음.