

# 다공질 실리콘 산화막을 이용한 용량형 습도 센서

민 남 기\*      진 민 석\*      안 광 호\*\*  
\*고려대학교    \*\*만도기계(주)

## A Porous Silicon-Based Capacitive Humidity Sensor

Nam Ki Min\*    Min Suk Chin\*    Kwang Ho Ahn\*\*  
\*Korea University    \*\*Mando Machinery Co.

Abstract- This paper presents a capacitive humidity sensor using porous silicon layers formed from the anodization of p-type silicon in HF solution. The upper electrodes consist of many aluminum strips over porous silicon, between which the porous silicon is etched away. The sensor showed a good sensitivity(20pF/%RH) and linearity in the range of 40%RH~80%RH, a hysteresis of ±2% RH, and a slow transient response. These preliminary results show that further improvement can still be expected.

### 2. 다공질 실리콘 산화막의 흡습 메커니즘

다공질 실리콘 산화막에 수증기가 노출되면 물분자가 표면에 흡착된다. 일반적으로, 다공질 산화막의 표면에서 수증기 흡착은 다분자층 흡착이고, 수증기의 상대압(P/P<sub>0</sub>)과 함께 증가하며, 세공이 있으면 모세관 응축이 발생한다. 일정온도에서, 흡착량과 분압(P)과의 관계는 BET-이론에 의해서 주어진다. [7] 한쪽 끝이 막힌 모세관에서 모세관 응축이 발생할 수 있는 기공의 반경 r<sub>k</sub>은 kelvin equation으로 나타낼 수 있다. [8]

$$r_k = \frac{-2\sigma M \cos(\theta)}{\rho R T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (1)$$

### 1. 서 론

다공질 절연막(porous dielectrics)를 이용한 습도센서는 오래전부터 널리 사용되고 있다.[1] 이러한 습도센서의 감습막으로는 다공질 금속 산화막이 주류를 이루고 있으며, 다공질 막에 공기중의 수분이 흡착되면, 유전율이나 도전율과 같은 막의 물리적 파라미터가 변하는 것을 정전용량 변화나 임피던스의 변화로써 습도를 검출한다.

최근에는 막의 형성이 용이한 다공질 실리콘 산화막이 마이크로센서 및 액츄에이터 재료로 사용되기 시작하고 있으며[2-6], 특히 다공질 실리콘 막의 감습특성이 매우 우수한 것으로 밝혀지고 있다[5-6]. 더구나, 실리콘 기판 위에 다공질 막을 직접 형성하므로 반도체 기술을 이용할 수 있어 소형화가 용이하고 한개의 칩에 다수의 기능을 조합한 집적화 다기능 습도센서가 가능한 장점이 있다. 현재, 다공질 실리콘을 이용한 집적화 습도 센서는 아직 실용화 되지 않고 있지만 금후 연구는 활발해 질 것으로 생각된다. 이와 같은 배경하에 본 연구실에서는 실리콘 마이크로머서닝 기술과 폴리리미드 막 또는 다공성 실리콘 산화막을 이용한 집적화 습도센서를 개발중에 있다. 본 논문에서는 다공질 실리콘 산화막의 감습 특성을 간단히 보고하고자 한다.

여기서, P: 유효수증기압, P<sub>0</sub>: 표준수증기압, P/P<sub>0</sub>: 상대압  
σ: 물의 표면장력, M: 분자량, θ: 접촉각  
ρ: 물의 밀도, R: 기체상수, T: 절대온도

이 식으로부터 상대습도가 높아질수록 보다 큰 세공 반지름을 갖는 모세관까지 물이 응축하며, 또 온도가 증가하면 r<sub>k</sub>는 감소함을 알 수 있다.

다공질 실리콘 산화막 습도센서에서도 위와 같은 모세관 응축수가 센서 동작의 주역이라고 생각된다. 즉, 흡착수의 분극에 의해서 다공질 실리콘 산화막의 등가 유전율이 변하게 된다. 상온에서 물의 비유전율은 80 정도이고, 다공질 실리콘 산화막의 비유전율은 6정도이다. 그러므로, 다공성 산화막에 물분자가 흡착되고 기공 안에서 응축이 발생하면, 막의 유전율은 흡수된 물의 양에 비례해서 선형적으로 변하게 된다. 물분자의 습탈착에 의한 감습막의 유전율 변화는 센서의 정전용량 변화로 나타나며, 상대습도 x[%]에서 센서의 정전용량 C(x)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C(x) = C_{x0} + K \frac{dC(x)}{dx} \quad (2)$$

여기서 C<sub>x0</sub>는 상대습도 0[%]에서 정전용량, K는 습도센서의 구조에 의존하는 상수이다.

### 3. 다공질 실리콘 김습막 형성

다공질 실리콘은 HF용액내에서 양극산화에 의해 형성하였다. 그림 1은 다공질 실리콘을 형성하기 위해서 사용한 장치이다. 실험에는 p형, (100)방향, 비저항 1.0~20.0 Ωcm 인 4" 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 그림과 같이, 웨이퍼 뒷면은 테프론 셀에 의해 HF용액으로부터 보호됨과 동시에 용기속에 있는 KCl를 통해서 양극 전극인 백금선과 접속된다. 음극은 웨이퍼의 크기와 거의 같은 백금 판을 사용하였다. HF 용액은 HF:에탄올:순수의 질량비율 1 : 2 : 1로 하였다. 에탄올은 균일한 기공의 형성과 재현성을 좋게하기 위해서 첨가하였다. 음극(백금판)과 웨이퍼 사이의 간격은 5cm로 유지하였고, 정전류원으로 부터 공급되는 전류와 양단전압의 변화는 디지털 멀티미터를 사용해서 측정하였다. 또한 반응중에 수소에 의해서 발생하는 기포가 웨이퍼 표면에 붙어서 전류의 틈을 방해하기 때문에, 초음파 세척기로 기포를 제거하였다.

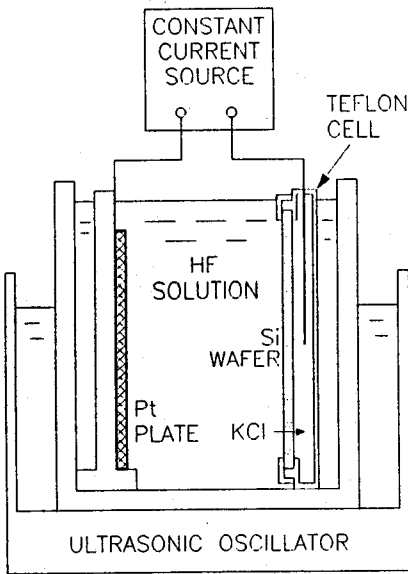


그림 1 다공질 실리콘의 형성에 사용된 테프론 셀  
Fig.1 A Teflon cell used to form porous silicon in HF solution.

p형 실리콘에 형성된 다공질 막은 n형에 비해 기공 간격이 매우 작고 균일하며 치밀한 구조를 갖는다. 또 기판 농도가 증가하면 기공의 크기와 간격이 증가하는 것으로 알려지고 있다. [9] 전류밀도가 증가하면 평균 기공의 크기도 증가한다. 그림 2(a)는 제작된 다공질 실리콘의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이고, 그림(b)는 다공질 실리콘의 단면에 대한 SEM사진이다. 이것으로부터 측정된 다공질 실리콘의 형성율은 대략 0.1μm/min이었다.

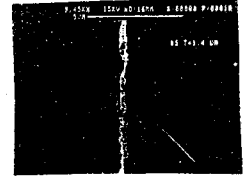
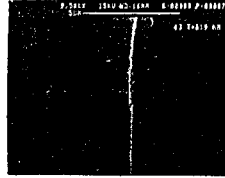
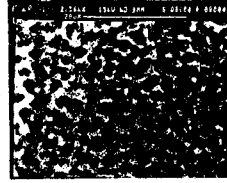


그림 2 SEM으로 관측한 다공질 실리콘의 (a)표면 및 (b)단면. 전류:5mA/cm<sup>2</sup>, 형성시간:5min.

Fig.2 Scanning electron micrograph of (a) porous silicon layer and (b)cleaved cross section. (5mA/cm<sup>2</sup>, 5min)

다공성 실리콘 막은 다공성에 의해서 화학적으로 대단히 활성이기 때문에 낮은 온도에서도 실리콘 단결정보다 빠른 산화가 일어나며, 전처리 산화과정을 거친 다음 고온에서 재산화해야 완전히 산화되는 특징을 가지고 있다. 산화과정 동안 기공벽에 산화막이 자라기 때문에 기공의 지름은 점점 감소한다. 본 실험에서는 300℃, O<sub>2</sub> 분위기에서 30분내지 1시간 정도 전처리 산화후, 다시 750-800℃ 온도에서 90min정도 연속적으로 산화시켰다.

### 4. 습도 센서의 제작 및 특성 측정

그림 3은 제작한 습도 센서의 구조를 나타낸 것으로, 수증기가 다공질 실리콘 산화막의 측면으로부터 흡착된다. 상부 전극은 폭이 각각 200μm, 400μm, 600μm이고, 길이가 5.4mm인 다수의 stripe로 구성되어 있다. 각 stripe사이의 간격은 각각 200μm, 400μm, 200μm이다. 다공질 실리콘 산화막의 두께는 약 0.5μm정도이다. Al 상부전극을 마스크로 사용하여 다공질 산화막을 건식(RIE-80)에칭하였다. 하부전극은 웨이퍼 뒷면에 알루미늄을 증착하여 형성하였다.

제작된 소자의 감습특성은, 포화염를 이용해 저습에서 고습까지 5개의 정점을 만든 후 각각의 분위기에서 측정하였다. 포화염를 이용한 습도 측정은 소요시간이 길다는 단점을 가지고 있지만 간단하게 비교적 정확한 습도 정점을 얻을 수 있다. 습도 센서의 정전 용량 값은 HP사의 4262A LCR meter를 사용해서 측정했다.

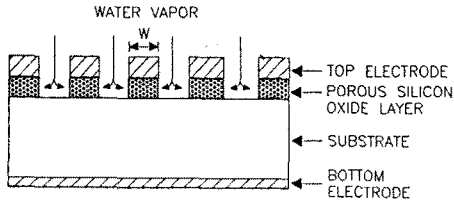
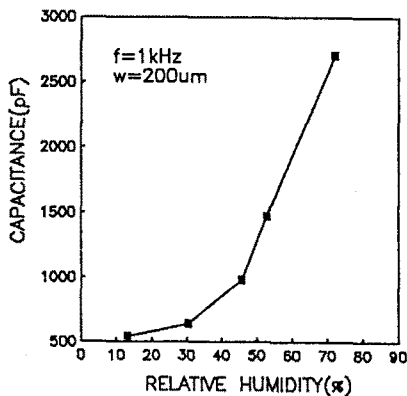


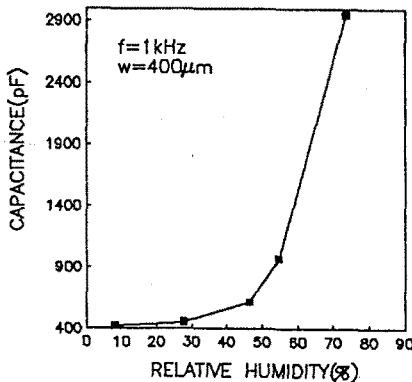
그림 3 용량형 습도센서의 구조  
Fig.3 Schematic cross section of capacitive humidity sensor

### 5. 실험 결과 및 검토

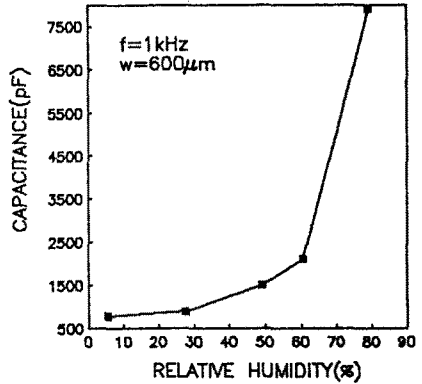
그림 4(a),(b),(c)는 상부전극의 폭이 각각 200 $\mu\text{m}$ , 400 $\mu\text{m}$ , 600 $\mu\text{m}$ 인 습도 센서의 감습특성을 나타낸다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 전극 폭이 작아질 수록 정전용량의 값이 감소하지만 상대습도 변화가 선형적으로 됨을 알 수 있다. 또한 용량값은 고습 영역에서 상대습도에 대해 거의 직선적으로 크게 증가함을 알 수 있다. 이렇게 변화하는 이유는 다공성 실리콘 산화막의 흡습이 주로 응축된 물의 양에 의존하기 때문이다.



(a)전극폭 = 200  $\mu\text{m}$



(b)전극폭 = 400  $\mu\text{m}$



(c)전극폭 = 600  $\mu\text{m}$

그림 4 습도센서의 감습 특성  
Fig.4 Variations of capacitance of humidity sensors with relative humidity

그림 5은 제작된 센서의 히스테리시스 특성을 나타낸 것이다. 상대습도를 저습에서 고습으로 증가시키면서 정전용량을 측정하고, 다시 고습에서 저습로 가면서 동일한 습도에서 용량을 측정한 결과이다. 다공질 실리콘 감습막의 히스테리시스 특성은  $\pm 2\%RH$ 로 매우 작은 범위에 있다.

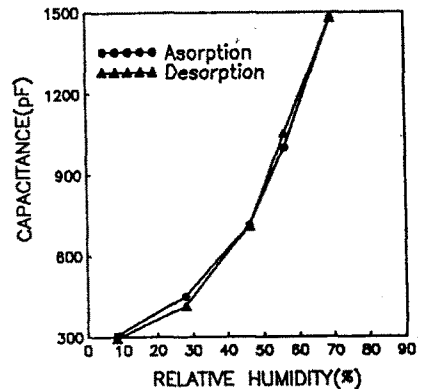


그림 5 히스테리시스 특성  
Fig. 5 Hysteresis curve

그림 6은 1KHz와 10KHz의 두 측정 주파수에 대한 감습특성을 나타낸 것으로, 주파수에 따라 정전용량의 변화가 매우 큼을 알 수 있다. 측정 대상인 물이 극성 분자이며 쌍극자 모멘트가 아주 크기 때문에 측정 주파수가 증가하면 물의 흡습에 의한 유전율의 변화가 감소하게 된다. 따라서 주파수가 증가하면 정전용량이 크게 감소하게 된다고 생각된다.

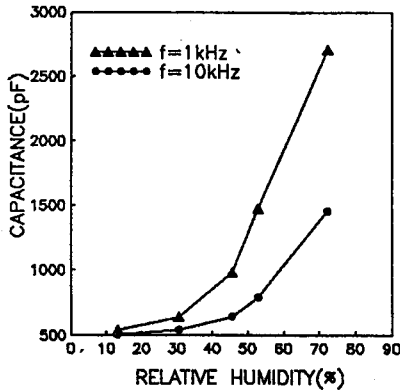


그림 6 주파수 특성  
Fig. 6 Frequency response

그림 7은 과도 응답 특성을 나타낸 것으로, 상대습도를 35%RH에서 60%RH로 급격히 변화시켰을 때의 흡습과정과 60%RH에서 35%RH로 변화시켰을 때의 탈습과정에서 정전용량을 측정하였다. 습도 센서의 응답은 흡습과정이 탈습과정보다 훨씬 빠르게 진행됨을 알 수 있다.

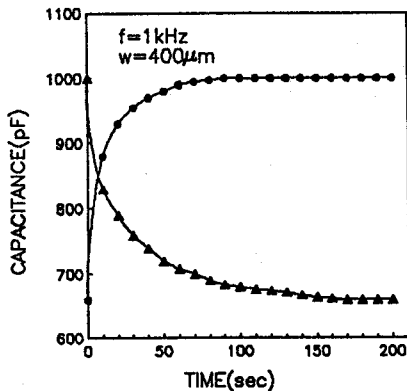


그림 7 과도 응답 특성  
Fig. 7 Transient response curves

## 6. 결론

본 논문에서는 다공성 실리콘 산화막을 이용한 용량형습도 센서를 제작하였고, 센서의 감습특성을 여러 조건에서 측정하였다. 제작된 습도센서는 상대습도 40%RH~80%RH의 범위에서 선형적인 용량변화와 무시할 정도의 히스테리시스 특성을 나타내었다. 또한 상대습도의 변화에 따른 정전용량의 변화가 대략 20 pF/%RH로 상당히 큰 장점을 가지고 있다. 한편, 주파수 의존성이 매우 높으며, 탈습과정시의 응답속도가 느린 단점을 가지고 있다.

다공질 실리콘 산화막을 습도센서로 이용하기 위해서는 앞으로 최적의 막형성 조건의 확립이 필요하며, 탈습과정에서의 속도를 향상시킬 수 있는 수단이나 센서 구조의 변경이 필요하다고 생각된다.

- [1] H.Arai and T.Seiyama, "Humidity Sensors," in: Sensors vol. 3, W.Gopel, J.Hesse, J.N. Zemel Sensors(eds);VCH, Weinheim, p.981, 1992.
- [2] S.Barret et al, "Porous Silicon as a Material in Microsensor Technology," Sensors and Actuators A, Vol.33, p.19, 1992.
- [3] W.Lang et al, "Application of Porous Silicon as a Sacrificial Layer," Transducers'93, p.202, 1993.
- [4] N.Koshida et al, "Visible Electroluminescence from Porous Silicon," Appl. Phys. Letters, Vol.60, p.347, 1992.
- [5] A.Richter, "Design Considerations and Performance of Adsorptive Humidity Sensors with Capacitive Readout," Transducers'93, p.310, 1993.
- [6] R.C.Anderson, R.S. Muller and C.W.Tobis, "Investigations of Porous Silicon for Vapor Sensing," Sensors and Actuators, Vol. A21-A23, p.835, 1990
- [7] S.Brunauer et al, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," J. Am. Chem. Soc., Vol.60, p.308, 1938.
- [8] N.Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [9] R.L.Smith and S.D.Collins, "Porous silicon formation mechanisms," J. Appl. Phys. 71(8), p.15, 1992.