

반투명 전극으로 된 다공질 실리콘 알코올 가스 센서의 C-V 특성

김성진*, 이상훈
경남대학교 전기전자공학부
전화 : 055-249-2646 / 핸드폰 : 011-9310-4357

C-V Characteristics of Porous Silicon Alcohol Sensors with the Semi-transparent Electrode

Seong Jeen Kim and Sang Hoon Lee
Div. of Electronic and Electrical Eng., Kyungnam Univ.
E-mail : sjk1216@kyungnam.ac.kr

Abstract

In this work, we fabricated a gas-sensing device based on porous silicon(PS), and its I-V and C-V properties were investigated for sensing alcohol vapor. The structure of the sensor consists of thin Au/Oxidized porous silicon/Porous silicon/Silicon/Al, where the silicon substrate is etched anisotropically to be prepared into a membrane shape. As the result, I-V curves showed typical tunneling property, and C-V curves were shaped like those of a MIS (metal-insulator- semiconductor) capacitor, where the capacitance in accumulation was increased with alcohol vapor concentration.

I. 서론

다공성 실리콘(PS)으로부터 포토루미네스스(photo-luminescence) 현상[1]이 발견된 이후, 실리콘을 이용한 새로운 발광 소자의 개발에 큰 흥미를 가져왔다. 또한 최근에는 다공성 실리콘의 넓은 표면적을 기초로 한 뛰어난 흡착 효과를 이용한 화학 센서[2]의 감지 재료로서 큰 관심을 끌고 있다.

본 연구에서는 다공질 실리콘을 이용한 알코올센서를

제작하여 그 특성을 평가하고자 한다. 제작할 소자의 구조는 다공질 실리콘 표면에 형성된 얇은 산화막 때문에 MIS capacitors로써 간주될 수 있다. 우리는 알코올 농도의 변화에 따라 센서의 I-V 및 C-V를 측정했다.

II. 소자 제작 및 측정

20Ω의 비저항을 가진 p형 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 기판은 저압 화학 증착법(LPCVD)을 이용하여 750℃ 온도에서 0.4μm두께로 질화막을 형성하였다. 그리고 질화막을 패터닝한 후에 Fig.1에서 보는 바와 같이 기판 두께를 줄이기 위해 실리콘을 이방성 에칭하였다. 습식에칭은 85℃에서 14시간동안 20%의 TMAH (Tetramethyl ammonium hydroxide)용액 속에서 진행되었다. 그 결과, 기판의 두께는 약 150μm가 남게 되었으며, 멤브레인 구조의 바닥 면적은 9mm²가 되었다.

에칭된 기판은 HF(49% in water)과 에탄올이 1 : 4의 비율로 희석된 용액에 양극처리 함으로써 다공성 실리콘형태로 만들어졌다. 여기서 적용된 전류 밀도는 100mA/cm²이고 양극처리는 4분동안 시행했다. 이와 같이 형성된 다공질 실리콘은 급속 열공정을 통해 약 30초 동안 1000℃ 온도에서 산화시켰다. 그 위에 전극을 형

성시키기 위해 얇은 Au/Cr(두께: 300nm)를 증착하였다. 이 실험에서 얇은 금 박막은 반투명의 전극으로 사용했고, 가스들은 이 박막층을 통과하여 다공질 실리콘층으로 스며들게 된다.

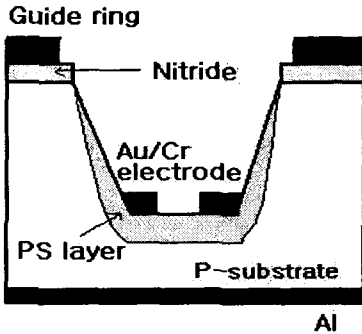


그림 1. 센서 구조의 단면도

그림 2는 측정 장비세트를 나타낸다. 전형적인 음주 측정 방법과 동일한 조건에서 측정하기 위해 인체의 체온과 가까운 36°C의 알콜 용액으로부터 증발된 가스를 센서에 주입하여 측정하였다. 이 그림에서 보여주는 것처럼, 히터로 데워진 알콜 용액으로부터 증발된 가스는 캐리어 가스인 질소 가스와 함께 튜브를 통해 반응실에 주입시킨다. 모든 측정은 가스 노출로부터 30초 후에 실행하였으며, 전류-전압 특성 곡선은 -2V에서 +2V사이의 전압하에서 측정되었다. 한편 C-V곡선은 LCR-meter를 사용하여 측정하였다.

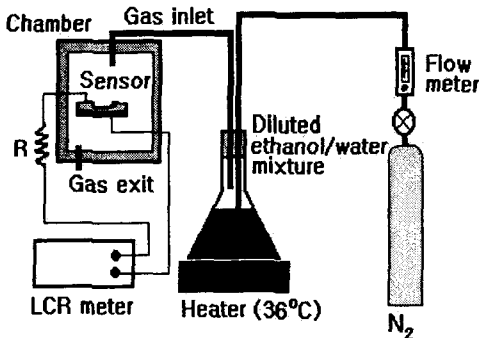


그림 2. 측정을 위한 실험 장치도

III. 결과 및 논의

이 센서의 구조는 Au/얇은 산화막/PS/Si/Al로 구

성되어 있다. 급속 열처리 공정에 의해 형성된 산화막의 두께는 매우 얇기 때문에 이 센서는 전기적으로 MIS(metal-insulator-semiconductor) 터널 다이오드로 간주할 수 있다.

하지만 이 얇은 산화막은 비축퇴(nondegenerate) 반도체상에 형성되었기 때문에 부성 저항효과는 예상되지 않는다. 그림 3은 상온에서 외부로부터 어떠한 가스의 주입도 없는 상태에서 측정한 전류-전압 특성곡선과와 정전용량-전압 특성 곡선을 보여주고 있다.

이 시료의 I-V 곡선은 그림 3(a)에 나타난 바와 같이 터널링 전류[3]에 의해 지배된다. 즉

$$I_t \propto T e^{-q\phi_B/kT} (e^{qV/kT} - 1) \dots\dots\dots (1)$$

로써 표현된 터널링 전류(I_t)의해 결정된다. 여기서 T는 터널링 확률, ϕ_B 는 장벽의 높이, 그리고 V는 공급된 바이어스다. 금 전극에 마이너스 전압을 인가하게 되면, 전류는 금속의 전도대로부터의 전자 터널링에 의해 결정된다. 즉, 인가된 전압에 직접적으로 비례하여 전극과 p-type Si사이의 페르미 준위 차이가 발생하므로 전류는 단조적으로 증가하게 된다. 그러나 역바이어스(금 전극에 양전압)를 인가하게 되면, 실리콘 표면이 공핍상태에 놓이고 캐리어공급 비율이 감소하게 된다. 그 결과 전류는 순 바이어스보다 상당히 낮아진 역 포화 전류에 의해 제한된다.

그림 3(b)는 작은 ac신호 전압 주파수 (500Hz와 1 MHz)에 대해 측정한 정전용량-전압(C-V)사이의 특성 곡선을 보여주고 있다. 여기서 나타난 정전용량은 V = 0에서 측정된 정전용량으로 나눈 값을 표시한 것이다. 결과적으로 C-V 곡선은 전형적인 p-형 실리콘에서 볼 수 있는 MIS 커패시터의 C-V 곡선처럼 유사하게 나타났다.

낮은 주파수(500Hz)에서 측정한 C-V 곡선에서 나타난 C-V곡선 기울기의 저하는 계면에 존재하는 공간 전하의 응답에 따른 현상이며, 반면에 높은 주파수(1MHz)에서 측정한 C-V 곡선은 강한 반전영역에서 최소값으로 포화된다. 즉 반전층 전하를 이루고 있는 소수캐리어는 빠르게 변화하는 ac 신호에 응답할 수 없어 반전영역에서 정전용량은 최소가 된다.

한편 우리는 측정된 C-V 곡선으로부터 평탄전압 이동을 관찰했다. 평탄 전압(flat band voltage)의 크기는

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_o}{C_{OX}} \dots\dots\dots (2)$$

로 주어진다. 여기서 Φ_{ms} 는 금속전극과 실리콘기판사이의 일함수 차이이고, Q_0 는 산화막내의 전하량, C_{ox} 는 산화막의 정전용량을 나타낸다. 산화막내의 전하량(Q_0)은 고정 전하, 계면 전하 및 이동 할 수 있는 이온 전하들을 포함한다. V_{FB} 는 식 [2]에서와 같이 일함수 차에 의존한다. 비저항이 $20\Omega\text{cm}$ ($5 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$)인 p형 실리콘의 경우에 산화막에 대한 일함수는 약 4.1V, 금과 산화막사이의 일함수는 약 4.15V이다. 그러므로 일함수 차 Φ_{ms} 는 0에 가까운 작은 양의 값을 갖는다. 한편 본센서의 V_{FB} 는 약 0.4 ~ 0.5V로 나타나고 있으므로, 평탄전압은의 변화는 산화막 전하에 의해 두드러진 효과로 볼 수 있다. 일반적으로 평탄 전압의 크기는 산화막 전하의 크기와 극성 모두에 영향을 받는다. 실리콘/산화막 계면에 결합되지 않은 결합 손 또는 나트륨과 같은 이동 할 수 있는 알칼리 이온에 의해 대부분의 산화막내의 전하는 양전하를 띠게 되는데, 실험 결과는 반대로 더욱더 음의 바이어스로 향한 C-V 곡선들을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 산화막내의 고정된 음이온 전하에 의해 야기된 것으로 고려된다. 한편 본 실험에서 음전하의 원인은 불소음이온으로 추정된다. 일반적으로 양극산화 과정에서 실리콘 기판에 양의 바이어스를 인가하여 정공전하를 용액으로 공급한다. 따라서 정공전하는 용액속의 불소 음이온과 반응하여 다공질의 형성을 돕는 것으로 알려져 왔다. 결과적으로 표면에 많은 불소 음이온들이 존재하게되고, 이들 이온들이 세척과정에 다공질 속에 응집되어 완전히 제거되지 않고 남게되어, 일어나는 현상으로 추정되고 있다.

그림 4는 1MHz의 주파수에서 측정된 정전용량-전압 특성곡선을 보여 주고 있다. 가스를 주입하지 않은 상태와 그리고 각각 0%, 0.1%, 0.2%의 알콜 용액으로부터 증발된 알콜 가스에 노출시킨 C-V곡선들을 보여주고 있다. 1MHz의 고주파수에서 계면 전하들은 ac 신호에 응답하지 않기 때문에, 고주파수에 측정된 C-V 측정은 안정된 C-V곡선을 제공 할 수 있다.

고주파수에서 MIS소자의 전체 정전용량 C_{HF} 는 실리콘 정전용량성분과 산화막 정전용량의 직렬 결합으로 주어진다.

$$C_{HF} = \frac{C_s C_{ox}}{C_s + C_{ox}} \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 C_{ox} 는 산화막 정전용량이고 C_s 는 실리콘 정전용량을 나타낸다.

일반적으로 다공질 실리콘층은 복잡한 유전체 재료로 간주 되어진다. 여기서 유전상수는 기공속에서 응결된 알콜 증기와 수증기, 그리고 공기와 같은 다양한 성분들에 의해 변화할 수 있다. 그러므로 이 실험에서의 산화막 정전용량은 산화막 자체 성분 뿐만 아니라, 공기와 수증기, 그리고 기공 속의 알콜 증기를 포함한 등가의 정전용량을 의미한다.

한편 전체 정전용량의 최대값은 산화막 정전용량과 일치하게 된다. 그림 4에서 보면, 바이어스 $V = 0$ 에서 알콜 용액 농도가 0에서 0.2%로 변화 할때, 전체의 캐패시턴스는 2800pF에서 4400pF만큼 증가하는 것이 관측되었으며, 그 대신에 어느 증기에도 노출되지 않은 경우에 정전용량은 $V=0$ 에서 660pF으로 관측되었다. 즉, 다공질 실리콘층의 넓은 표면적을 이용하여 알콜 가스 흡착에 의한 유전 상수의 변화를 뚜렷하게 관측할 수 있음을 보여주는 증거가 된다. 비록 가스에 의한 유전 상수값의 변화는 미약하지만, 작은 기공에 흡착된 가스들이 다공성 실리콘 층의 극소의 모세관 현상에 의해 응결되어 액화하기 때문에 유전상수의 큰 변화를 얻을 수 있었다. 알콜은 상대적으로 높은 유전율(24~25)을 가지고 있고 매우 휘발성이 강하다. 그래서 낮은 온도에서도 활발히 증발할 수 있기 때문에, 알콜 용액 농도의 작은 변화에서도 정전용량의 변화는 크게 나타날 수 있다.

우리는 추가해서 C-V곡선에서 평탄 전압의 이동을 관찰했다. 식 (1)에 의하면, 평탄 전압은 산화막내의 전하와 산화막 정전용량에 의해 영향을 받는다는 사실을 알 수 있다. 산화막내의 전하와 계면전하의 크기는 가스 흡착 작용에 의해 변화될 수 있다. 그러나 그것들은 고주파 C-V측정에서 ac 신호에 응답할 수 없기

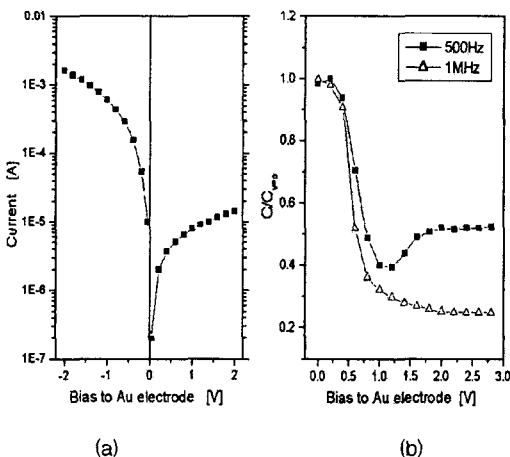


그림 3. (a) I-V 특성곡선. (b) C-V 특성곡선

때문에 이 성분들에 의한 평탄전압(V_{FB})의 변화는 거의 반영되지 않는다. 그리고 평탄 전압의 왼쪽으로 이동은 등가 산화막 정전용량의 증가로 인한 것이며, 평탄 전압의 이동은 알콜 용액 농도가 0.2%로 증가되었을 때 원점 근처까지 이동하였다.

참고문헌

- [1] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 57, p.1046, 1990
- [2] S. J. Kim, S. H. Lee and C. J. Lee, Organic vapor sensing by current response of porous silicon layer, *J. of Phys. D*, Vol. 34, p. 3505, 2001
- [3] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices, 2nd Ed*, John Wiley, New York, 1981, pp. 546-548

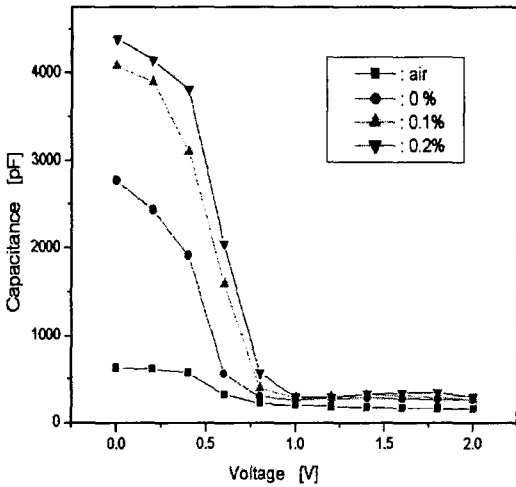


그림 4. 알콜농도에 따른 C-V곡선의 변화

IV. 결론

이 연구를 통해 다공성 실리콘이 음주측정용 알콜 센서로 응용될 수 있음을 보여주었다. 0에서 0.2%까지 알콜 용액 농도의 작은 변화에 대해 정전용량의 응답 특성은 약 160%의 변화를 보여줄 정도로 감도가 우수했으며, 농도 변화에 대해 선형적인 응답특성이 관측되었다. 또한 이상적인 C-V 곡선에 비해 평탄 전압이 왼쪽으로 이동된 결과가 나타났다. 즉, 산화막내에 음전하들이 분포하고 있음을 나타낸 것으로, 다공질 실리콘을 형성하는 과정에서 불소이온들이 기공속에 포획된 결과로 추정된다.

색인

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2001-1-30200-014-1)지원으로 수행되었음.