

논문 15-11-7

다공질 실리콘의 유기가스 검지 특성

Sensing Properties of Porous Silicon Layer for Organic Vapors

김성진*, 이상훈*, 최복길**

(Seong-Jeen Kim*, Sang-Hoon Lee*, and Bok-Gil Choi**)

Abstract

In this work, porous silicon (PS) layer is investigated as a sensing material to detect organic vapors such as ethanol (called alcohol), methanol, and acetone in low concentrations. To do this, PS sensors were fabricated. They have a membrane structure and comb-type electrodes were used to detect the change of electrical resistance effectively. PS layer on Si substrates was formed by anodization in HF solution of 25%. From fabricated sensors, current-voltage (I-V) curves were measured for gases evaporated from 0.1 to 0.5% organic solution concentrations at 36°C. As the result, all curves showed rectifying behavior due to a diode structure between Si and the PS layer. The conductance of most sensors increased largely at high voltage of 5V, but the built-in potential on the measured I-V curve was lowered inversely by the adsorption effect of the organic vapors with high dipole moment.

Key Words : Porous silicon, Resistance-type, Organic vapor, Sensor, Membrane

1. 서 론

다공질 실리콘(porous silicon: PS)으로부터 발광 현상[1]이 발견된 이후, 실리콘은 전기소자 뿐만 아니라 광학 소자의 재료로도 이용될 수 있음을 제시하였으며, 이것은 새로운 영역으로 실리콘의 응용을 넓힐 수 있는 계기가 되었다. 현재 다공질 실리콘의 응용은 발광현상 이외에도 실리콘 웨이퍼를 이용한 마이크로 기전 시스템(MEMS: Micro Electro Mechanical System)을 구현하는 과정에서 희생층(sacrificial layer)으로 사용되거나, 매우 큰 유효 표면적을 활용한 화학 센서의 감지막에 관한 연구가 진행되고 있다. 지금까지 발표된 다공질 실리콘을 이용한 화학센서에 관한 논문에 의하면 주

로 쌍극자 모멘트가 큰 물질들을 대상으로 이루어져 왔으며, 가스의 흡착원리를 가지고 개발된 센서로는 습도센서와 알코올센서가 대표적이다[2-8]. 화학 가스의 농도를 검지하는 방법은 다공질 실리콘 층의 전기적 특성(저항 혹은 정전용량)에 변화를 검출하는 것이다. 그외에도 최근에는 바이오 센서로 활용하는 연구[9]가 진행 중에 있다. 특히 다공질 실리콘 층은 쌍극자 모멘트가 큰 유기 가스에 높은 감도를 보이는 것으로 알려져 왔다. 이 특성을 적용한 가스 센서 기술 분야의 최초의 시도는 습도 센서[2]였다. 초기에 제안된 습도센서에 관한 연구는 0~100 % 농도의 수증기에 노출시켜 다공질 실리콘 층의 정전용량 변화를 조사했다. 이 논문에서 보고된 정전용량 변화량은 440 %의 큰 증가량을 보여 주었다. 그런데 대부분의 가스센서들은 수백 ppm 이하의 매우 낮은 농도의 측정을 필요로 하고 있어, 저농도를 측정할 수 있는 센서의 개발이 요구되고 있다.

일반적으로 다공질 실리콘 표면에서 가스 흡착에 의한 전기적 특성의 변화는 감지막의 유전율에

* : 경남대학교 전기전자공학부

(경남 마산시 월영동 449,

Fax:055-249-2839

E-mail:sjk1216@kyungnam.ac.kr)

** : 공주대학교 정보통신공학부

2002년 5월 8일 접수, 2002년 5월 30일 1차 심사완료

2002년 6월 18일 2차 심사완료, 2002년 8월 27일 최종심사완료

영향을 끼치는 정전용량형과 전기전도도의 변화를 수반하는 저항형으로 구분된다. 본 논문에서 제안된 센서는 저항형으로 가스의 농도를 검출하는 방식이며, 센서의 형태는 단결정 실리콘을 에칭하여 박막의 멤브레인(membrane)로 만든 상태에서 다공질 실리콘층을 형성시켰다. 대부분의 화학 센서는 감도를 높이기 위해서 히터를 사용하고 있다. 그러나 하나의 칩속에 신호처리회로를 내장하면 히터로부터 온도의 영향을 받게 되므로 열을 차단하기 위한 방안이 필요한데, 여기에 멤브레인 구조가 적합할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 감지막으로 유효 표면적이 큰 다공질 실리콘 층을 이용한 센서를 제작하고, 여기에 열 차단을 위한 멤브레인 구조를 적용하여 유기가스의 농도를 검지하는 센서의 특성을 평가하고자 한다.

2. 샘플 제조와 측정

다공질 실리콘층의 도핑 의존도 때문에, 많은 도핑농도를 가지면서 양쪽으로 연마된 저항률 0.1 Ωcm의 p-형 (100) 4-인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 실리콘 기판 위에 10^{15} cm^{-3} 의 농도로 에피층을 1120 °C에서 20 μm의 두께로 웨이퍼 위에 성장시켰다. 그 위에 n⁺층을 이온 주입으로 형성하기 위해 0.5 μm의 두께로 열 산화막을 덮고 포토리소 공정을 통해 산화막을 패터닝하였다. 그리고 나서 질소 분위기 속에서 1000 °C에서 12 시간동안 어닐링하였다. 공정 후 기판의 앞쪽 표면은 p와 n⁺로 구분되며, 나중에 다공질 실리콘층을 형성하는 공정에서 선택적으로 p층에만 다공질 실리콘 층이 형성된다.

웨이퍼의 아랫면에 멤브레인 구조를 형성하기 위해 습식 에칭했고, 에칭하는 동안 마스크 막으로 사용하기 위해 0.6 μm 두께의 열산화막을 성장시켰다. 멤브레인 구조를 형성하기 위한 이방성 에칭은 온도 85 °C에서 14 시간 동안 실행되었으며, 20 %의 TMAH 용액으로 에칭하였다. TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) 용액은 기존에 이방성 에칭 용액으로 사용하였던 수산화칼륨(KOH)이나 EDP (ethylene diamine pyrocatechol) 용액을 대신하여 사용되고 있다. 왜냐하면 수산화칼륨 용액은 알칼리 금속을 오염원으로 제공할 우려가 높고, EDP용액은 인체에 유해하기 때문에 최근에는 주로 TMAH가 사용되고 있다. 에칭후 멤

브레인 두께는 약 90 μm였으며, 멤브레인 구조는 여전히 충분한 기계적 강도를 가졌다. 그림 1은 이방성 에칭을 한후에 찍은 사진이다.

잔류 산화막을 제거한 후에 웨이퍼의 양쪽면을 보호하기 위해서 750 °C에서 0.4 μm의 질화막을 저압 화학증착법(LPCVD: low pressure chemical vapor deposition)로 성장시켰다. 그리고 웨이퍼 앞면에 콘택 홀을 형성하고 알루미늄에 의한 금속공정을 완료한 후에 양성 포토레지스터를 덮고 마지막으로 다공질 실리콘층을 표 1의 조건으로 형성하였다.

양성 포토레지스트(PR: photoresist)를 덮은 이유는 다공질 실리콘을 형성하기 위해서는 불화수소(HF)용액에서 양극산화과정이 요구되기 때문이

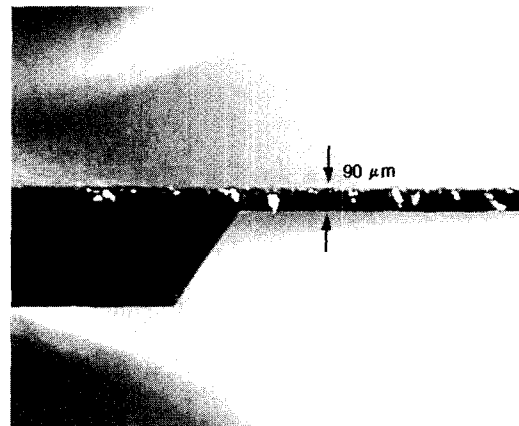


그림 1. 이방성 에칭된 단면 사진.

Fig. 1. Image of unisotropically etched cross-section.

표 1. 다공질 실리콘층 제작을 위한 양극산화 조건.

Table 1. Anodization conditions for formation of PS layer.

파라미터	조건
기판	0.1 cm, (100) 방향, p형, 4" Si 웨이퍼
HF 농도	25% (에탄올을 혼합시킴)
전류밀도	30 mA/cm ²
양극반응시간	4분

다. 이 때 불화수소 용액에 대한 마스크막으로 고분자 화합물인 포토레지스트막을 이용하였다. 이와 같이 본 연구에서는 다공질 실리콘 층의 형성을 마지막 단계에서 수행함으로써 다공질 실리콘 층 위에 다른 물질들이 축적되지 않도록 공정을 진행하였다.

그림 2는 본 시료의 구조에 대한 단면도를 보여주고 있다. 다공질 실리콘 층의 형성은 도핑 종류에 따라 반응속도가 구별되는 선택성과 포토레지스트 막으로 차단하여 단지 p형 영역에서만 이루어지도록 실행하였다. 본 실험에서는 웨이퍼당 25(5x5)의 샘플을 제작하였다. 총 4 장의 웨이퍼가 사용되었으며, 센서의 면적은 약 3.5 x 3.5 mm이다. 전극의 형태는 가능한 효과적으로 전기 전도도의 변화를 얻기 위해 빗살 무늬형으로 패터닝하였다. 그림 3은 와이어 본딩하기 전에 전극과 다공질 실리콘 층이 완성된 시료의 사진이다. 빗살 무늬형 두 전극 사이의 간격은 200 μm로 설계되었다.

센서의 전기적 특성을 평가하기 위해 HP-4145 B와 유사한 반도체 분석기를 이용하여 센서의 전류-전압(I-V) 곡선을 측정하였다. 이 실험에서 유기 가스는 유기 용액을 순수한 물에 혼합하여 0.1~0.5 % 농도로 희석된 용액으로부터 온도 36 °C 상태에서 증발시키는 방법으로 얻었다. 대상 가스는 휘발성이 강하고 쌍극자 모멘트가 큰 유기물인 에탄올(혹은 알코올), 메탄올, 아세톤이며, 증발된 가스에 대해 센서들의 감도와 선택도를 평가하였다. 소자들은 유기 가스에 노출시키기 전에 질소 가스로 세척 및 건조시켰다.

일반적으로 음주 운전에 관한 교통 단속은 혈액

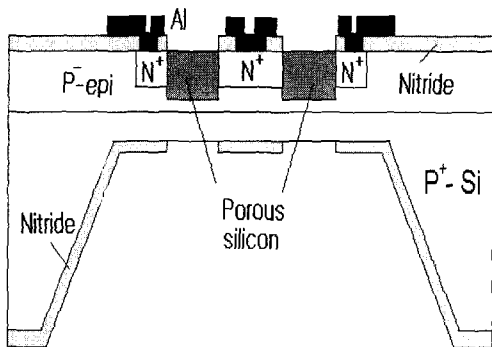


그림 2. 소자 구조의 단면도.
Fig. 2. Schematic structure of the device.

속의 알코올 농도로 정의되고 음주 위반은 혈액 속의 알코올 농도가 0.05%를 초과할 때부터 적용된다. 음주 측정의 원리는 혈액 속에 있는 알코올의 농도와 체온에 의해 증발되는 알코올 가스의 농도 사이에 비례관계를 이용한다. 즉 호흡을 통해 배출된 가스 속에 함유된 알코올 가스의 농도를 측정함으로써 혈중 알코올 농도를 간접적으로 측정한다. 본 연구에서는 증류수 속에 희석된 유기 용액을 36 °C로 가열한 상태에서 증발되는 가스로부터 측정하였다. 이 샘플은 과 전류로부터 샘플을 보호하기 위하여 1 kΩ의 저항에 직렬로 연결하여 측정하였으며, 샘플들의 전류-전압 특성은 증발 가스를 30 초 동안 주입한 후에 0에서 5 V의 바이어스 전압에 대해 측정하였다. 그림4는 본 연구에서 전류-전압특성을 측정하기 위한 실험개략도를 나타내고 있다.

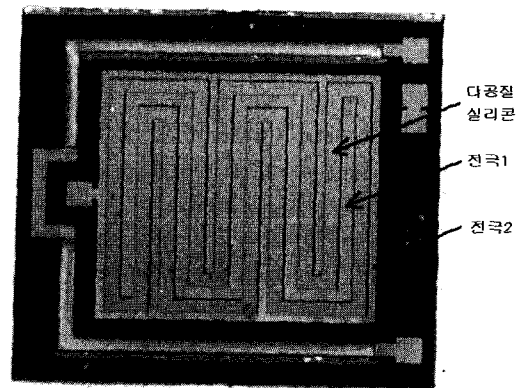


그림 3. 제작된 센서의 표면 사진.
Fig. 3. A surface image of the fabricated sensor.

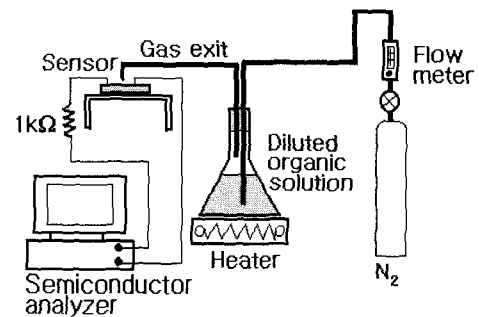


그림 4. 전류-전압 측정을 위한 실험 장치.
Fig. 4. An experimental set up for I-V measurement.

3. 결과 및 논의

다공질 실리콘 층의 다공율, 두께, 다공 직경 및 미세 구조의 형태 등과 같은 특성들은 양극 산화(anodization)조건에 크게 의존한다. 다공질 실리콘의 형성은 압실에서 진행하였다. 그림 5는 다공질 실리콘 층을 찍은 SEM 사진이다. 표 1에 나타낸 형성 조건에 맞추어 실리콘 웨이퍼를 양(+) 전압으로 하여 30 mA/cm²의 전류밀도를 4 분간 인가해서 얻어진 결과이다. 그림 5(a)는 웨이퍼 표면에 수직하게 찍은 사진으로 다공의 직경이 평균적으로 20-40 nm의 균일한 분포를 보였으며, 그림 5(b)는 규칙적으로 약 3 μm의 수직 방향으로 실린더형으로 형성된 다공질 실리콘 층을 확인할 수 있었다.



그림 5(a). 다공질 실리콘의 표면 사진.

Fig. 5(a). A SEM image for porous silicon surface.

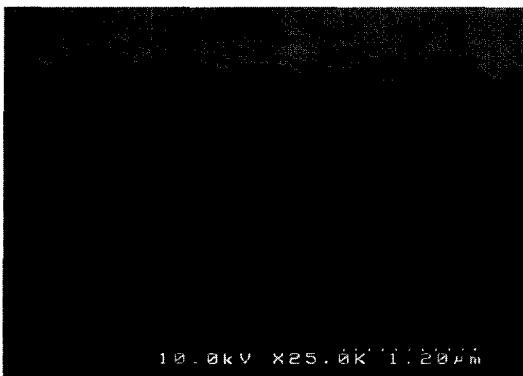


그림 5(b). 다공질 실리콘의 단면 사진.

Fig. 5(b). A SEM image for the cross section of porous silicon layer.

그림 6은 다공의 크기를 정확하게 측정하기 위해 수은 다공도 측정기(Mercury porous meter)를 이용하여 측정된 결과를 나타낸 것이다. 기공의 크기는 압력에 의해 기공으로 밀려들어간 수은의 체적을 통해 얻어진다. 그림에서 보는 바와 같이 직경이 20에서 40 nm의 범위에 해당하는 기공이 주로 발견되고 있음을 알 수 있다. 따라서 전기적 양자 현상은 일어나지 않게 된다.

제작된 센서는 큰 쌍극자 모멘트를 갖는 에탄올, 메탄올 및 아세톤을 대상으로 실험하였다. 그림 7(a)는 에탄올에 대해 0에서 5V의 바이어스하에서 전류-전압 곡선을 측정된 결과이다. 이 실험은 상온에서 측정되었고 알코올의 증발을 일정하게 조절하기 위해서 온도 36°C로 유지된 0.1에서 0.5%의 알코올 용액에 거품(bubbling)이 일도록 질소 가스를 주입하였다. 이 상태에서 샘플들의 표면의 상대습도 관계는 항상 90 %이상으로 유지되므로 샘플들의 전도도에는 습도의 효과도 추가된다. 한편 I-V 곡선은 비선형으로 정류특성이 관측되고 있다. 대략적으로 3V(1 x 10⁴ V/m의 전계)의 전압 아래에서는 I-V 곡선이 완만한 경사를 보였으며, 5V의 높은 전압에서는 전류가 급속히 증가했다. 5V 전압에서는 에탄올의 농도에 따라 전류는 15~125 μA로 증가하였다. 그러나 일정한 바이어스하에서 알코올 농도의 변화에 따른 전도도 특성은 거의 선형적인 변화를 관측할 수 있었다. 그림 7(b)와 같이 5V의 바이어스에서 0.1 % 농도의 간격으로 측정되었으며 이 결과에서 샘플들이 높은 전압에서 0.1 %이하의 낮은 농도를 검출하기 위한 충분한 감도를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

우리는 에탄올 측정과 같이 메탄올과 아세톤에 대해서도 측정을 시도하였다. 그들 역시 그림 8과 9에서처럼 에탄올과 유사한 전류 응답을 보여주고

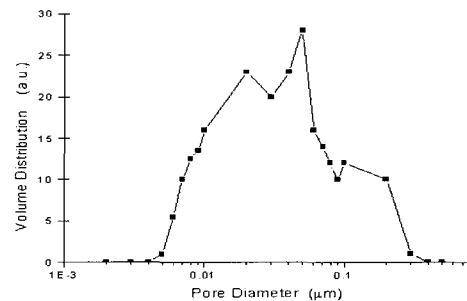


그림 6. 다공의 크기 분포도.

Fig. 6. Distribution of pore diameter.

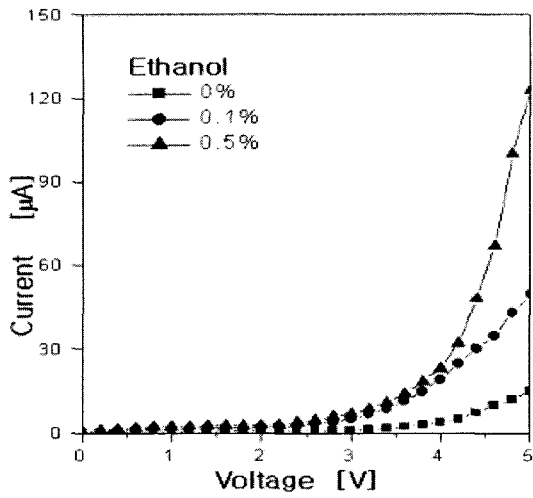


그림 7(a). 에탄올 전류-전압 곡선.
Fig. 7(a). I-V curves measured for ethanol.

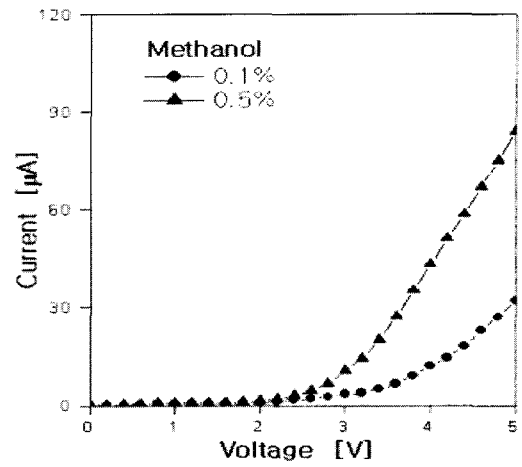


그림 8. 메탄올 전류-전압 곡선.
Fig. 8. I-V curves measured for methanol.

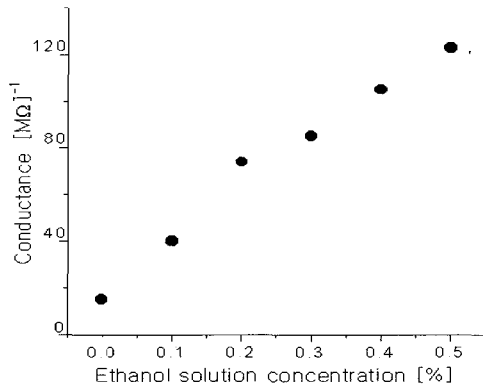


그림 7(b). 5V 전압에서 에탄올용액의 전도도 변화.

Fig. 7(b). Dependence of conductance on ethanol solution concentration at 5V.

표 2. 유기 물질의 쌍극자 모멘트와 증기압.
Table 2. Dipole moment and vapor pressure of organic materials.

유기물	쌍극자 모멘트 (Debye)	증기압(Torr)
에탄올	1.69	59
메탄올	1.7	128
아세톤	2.88	233

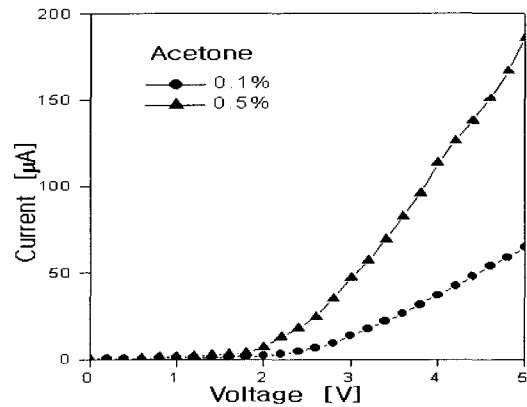


그림 9. 아세톤 전류-전압 곡선.
Fig. 9. I-V curves measured for acetone.

있다. 특히 메탄올보다 아세톤에서 더 큰 전도도가 관측된 이유는 표 2와 같이 큰 쌍극자 모멘트와 높은 증기압 때문에 아세톤에서 높게 측정된다. 본 실험에서 다공질 실리콘 층은 여러 물질이 복합적으로 혼합된 전도 물질로 간주할 수 있다. 여기에서 우리는 다공질 실리콘층의 전도 특성이 수증기와 유기 가스들이 표면에 흡착에 의한 전하량의 변화에 의존함을 예상할 수 있다. 특별히 본 소자의 정류 특성은 단결정 실리콘과 다공질 실리콘 사이의 다이오드 구조로부터 야기된 것으로 추측할 수 있다.

모든 I-V 특성으로부터 우리는 문턱전압(built-in

potential)이 2내지 3 V 근처에서 형성됨을 발견할 수 있고 유기 가스의 농도가 증가할수록, 그리고 쌍극자 모멘트가 큰 아세톤으로부터 문턱전압이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 쌍극자 모멘트가 전도도에 영향을 미칠수 있다는 사실은 전부터 보고 되어왔다[5]. 그러나 이 전도도에 작용하는 물리적 요인이 단지 쌍극자 모멘트만은 아니다. 왜냐하면 쌍극자 모멘트가 매우 큰 수증기의 영향은 거의 적기 때문이다. 그래서 우리는 다공질 실리콘층으로부터 전도도 상승의 부수적인 이유로 분자들의 흡착을 고려했다. 비록 메탄올이 에탄올 보다 전류 응답에 있어서 높은 물리적 양을 갖을지라도 낮은 결과를 보이는 이유는 물리적 흡착의 차이 때문이다. 일반적으로 실리콘 웨이퍼는 소수성이기 때문에 수용액에서 침투가 원활하지 못하다. 이에 반하여 에탄올은 실리콘 웨이퍼에 잘 침투한다고 알려져 있다. 그래서 종종 실리콘 웨이퍼들이 수용액에서 다루어질 때 화학 반응을 돕기 위해서 알코올이 사용된다.

4. 결 론

본 연구에서는 다공질 실리콘 층으로부터 가스의 흡착에 의한 전도특성의 변화를 통하여 유기 가스의 감지를 측정하였다.

제조된 샘플들로부터 전류-전압(I-V) 곡선은 0.1~0.5 % 농도의 에탄올, 메탄올, 아세톤 용액에서 증발된 가스에 대하여 전압 0~5 V에서 측정하였다. I-V 특성곡선은 정류특성을 보였으며, 이것은 실리콘과 다공질 실리콘 사이의 다이오드 구조에서 유래된 것으로 추정된다. I-V 특성에서 문턱전압은 2내지 3 V 근처로 정해졌으며, 가스 농도의 증가는 전도도의 증가와 함께 문턱전압을 낮추는 작용을 하였다. 이 연구에서, 센서들의 전도도의 감도는 높은 전압일수록 크게 상승했다.

다공질 실리콘 층은 화학 센서 개발에 요구되어 지는 많은 장점을 가지고 있다. 여기에는 다공질 실리콘층이 표준 실리콘 웨이퍼 공정을 이용하여 제조할 수 있다는 점이 포함될 것이다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 경남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 씌여진 것임.

참고 문헌

- [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] R. C. Anderson, R. S. Muller, and C. W. Tobias, "Investigations of porous silicon for vapour sensing", *Sensors and Actuators*, Vol. A21-22, p. 835, 1990.
- [3] S.-J. Kim, B.-H. Jeon, K.-S. Choi, and N.-K. Min, "Capacitive porous silicon sensors for measurement of low alcohol gas concentration at room temperature", *J. of Solid State Electrochemistry*, Vol. 4, No. 6, p. 363, 2000.
- [4] K. Watanabe, T. Okada, I. Choe, and Y. Sato, "Organic vapor sensitivity in a porous silicon device", *Sensors & Actuators*, Vol. B-33, p. 194, 1996.
- [5] I. Schechter, B. C. Moshe, and A. Kux, "Gas sensing properties of porous silicon", *Anal. Chem.*, Vol. 67, No. 20, p. 3727, 1995.
- [6] 공명선, 이성수, 이임렬, "센서, 기능성박막 (Sensor, thin film) : 4 차 연화 가교화된 4 - vinylpyridine 공중합체들을 사용한 습도센서의 감습 특성", *전기전자재료학회논문지*, 14 권, 3호, p. 302, 2001.
- [7] 박창엽, 소지영, "습도센서용 MgFe₂O₄ - LiMgVO₄ 세라믹스의 센서특성", *전기전자재료학회논문지*, 4권, 1호, p. 31, 1991.
- [8] 박창엽, 소지영, 백동수, "TiO₂ 가 습도센서용 MgFe₂O₄ 세라믹스의 구조적 특성에 미치는 영향", *전기전자재료학회논문지*, 5권, 4호, p. 406, 1992.
- [9] S. Chan, P. M. Fauchet, Y. Li, L. J. Rothberg, and B. L. Miller, "Porous silicon microcavities for biosensing applications", *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 182-(a), p. 541, 2000.