

다공질 실리콘 알코올 가스 센서의 C-V 응답 특성

C-V Response Properties of Alcohol Vapor Sensors Based on Porous Silicon

김성진^{1,a}, 이상훈¹, 최복길², 성만영³

(Seong-Jeen Kim^{1,a}, Sang-Hoon Lee¹, Bok-Gil Choi², and Man Young Sung³)

Abstract

Porous silicon(PS) has received much attention as a sensitive material of chemical sensors because of its large internal surface area. In this work, we fabricated gas-sensing devices based on the porous silicon layer which could be applicable to the measurement of blood alcohol content(BAC), and estimated their electrical properties. The structure of the sensor is similar to an MIS (metal-insulator-semiconductor) diode and consists of thin Au/oxidized PS/PS/p-Si/Al, where the p-Si substrate is etched anisotropically to reduce the thickness. We measured C-V curves from two types of the samples with the PS layer treated by the different anodization current density of 60 or 100 mA/cm², in order to compare the sensitivity. As a result, the magnitude and variation of capacitances from the devices with the PS formed under the current density of 100 mA/cm² were found to be more detectable due to the larger internal surface.

Key Words : Porous silicon, Sensor, Alcohol, Capacitance

1. 서론

다공질 실리콘층에 관한 연구는 단결정 실리콘이 간접 밴드갭 물질임에도 불구하고 전기 화학적으로 에칭된 다공질 실리콘 층으로부터 포토루미네스스[1]의 현상이 관측된 이후부터 새롭게 관심을 받게 되었다. 이때부터 다공질 실리콘층의 구조, 광전특성, 넓은 표면적을 활용한 각종 가스센서 및 마이크로 머시닝에서 희생층(sacrificial layer)[2]과 다양한 물리 센서의 구조를 실현하는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 특히 화학 센서에 관한 연구는 1990년에 다공질 실리콘층이 감습효과가 있다는 발표[3]가 있는 후에, 넓은 표면적을

활용한 고감도 및 빠른 응답특성을 갖는 가스센서의 감지 물질로서 각광받게 되었으며, 다공질 실리콘이 갖고 있는 고유의 다양한 성질, 즉 넓은 유효 표면적에 의한 가스 흡착, 광발광(photoluminescence) 및 전자발광(electroluminescence) 성질을 이용하여 알코올을 비롯한 유기 가스, 염소가스 및 바이오센서로서 연구가 되어왔다[4-8].

본 연구에서는 다공질 실리콘을 이용한 알코올 가스 센서를 제작하여 그 특성을 평가하고자 한다. 알코올 가스 센서는 자동차 운전자의 음주 단속을 위한 음주 측정용 센서로 활용이 기대된다. 제작할 소자의 구조는 다공질 실리콘 표면에 얇은 산화막을 형성시켜 금속-절연체-반도체(MIS) 캐퍼시터 형태로 제작하여, 제작된 센서로부터 정전용량-전압 특성을 측정하였다. 일반적으로 MIS 캐퍼시터 구조에서 전체 정전용량의 크기는 절연체의 유전상수와 반도체 표면의 전하의 분포에 영향을 받게 되며, 정전용량-전압 곡선의 축적층 영역에서 정전용량의 크기는 거의 변화가 없고, 절연막의 정전용량의 크기를 갖게 된다. 본 연구에서는 이와 같이 일반적인

1. 경남대학교 전자전기공학부
(경남 마산시 월영동 449번지)
2. 공주대학교 정보통신공학부
3. 고려대학교 전기공학과

a. Corresponding Author : sjk1216@kyungnam.ac.kr

접수일자 : 2004. 3. 22

1차 심사 : 2004. 4. 12

심사완료 : 2004. 4. 29

C-V 측정방법[9-10]을 이용하여 유전상수가 큰 알코올($\epsilon_r=25$)가스가 다공질 실리콘 산화막에 흡착 및 응축되어 변화되는 정전용량을 통해 알코올 가스 농도를 측정하는 방법을 제시하고자 한다.

2. 소자 제작 및 측정

그림 1과 같이 전형적인 실리콘 공정을 이용하여 센서를 제작하였다. 실리콘 기판은 그림 1(a)와 같이 20 Ω 의 비저항을 가진 p형 웨이퍼를 사용하였으며, 기판 위에 그림 1(b)와 같이 실리콘 에칭을 위한 마스크막으로 저압 화학 증착법(LPCVD)을 이용하여 750 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 0.4 μm 두께로 질화막을 형성하였다. 그리고 그림 1(c)와 같이 질화막을 패터닝한 후에 정전용량-전압 측정시에 감도를 높이기 위해 실리콘 표면을 이방성 에칭하여 기판의 두께를 줄였다. 이방성 에칭공정은 85 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 20%의 TMAH(Tetramethyl ammonium hydroxide) 용액속에서 14시간동안 진행되었다. 그 결과, 기판의 두께는 약 150 μm 가 남게 되었으며, 멤브레인 구조의 바닥 면적은 9 mm^2 가 되었다.

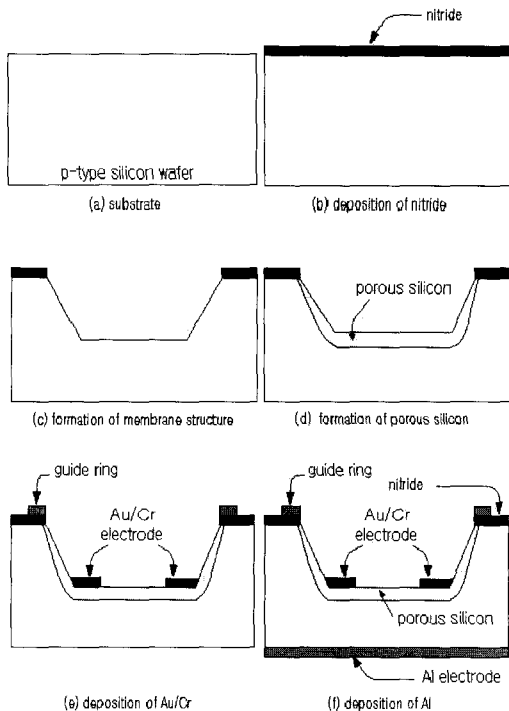


그림 1. 시료 제작 공정.

Fig. 1. Fabrication steps of the samples.

에칭된 기판은 그림 1(d)와 같이 표면에 다공질 실리콘층을 만들기 위해 HF(49 % in water)와 에탄올이 1:4의 비율로 희석된 용액속에서 양극처리(anodization)하였다. 여기에서 인가한 직류 전류 밀도는 60과 100 mA/cm^2 이고 양극처리는 4 분동안 진행되었다. 이와 같이 형성된 다공질 실리콘은 급속 열처리 공정(RTA: rapid thermal annealing)을 통해 약 30초 동안 1000 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 산화시켰고, 그 위에 그림 1(e)와 (f)와 같이 전극과 가이드링을 형성시키기 위해 얇은 Au/Cr(두께: 300 nm)과 Al 전극을 증착하였다. 이 실험에서 얇은 금 박막은 반투명의 전극 역할을 하게 되고, 가스들은 이 박막층을 통과하여 다공질 실리콘층으로 스며들게 된다. 그림 2는 완성된 센서의 사진이다.



그림 2. 센서의 구조.

Fig. 2. The structure of a sensor.

그림 3은 전기적 반응특성을 측정하기 위해, 시료에 알코올 가스를 인가하는 방법과 측정 장치도를 나타낸 것이다. 전형적인 음주 측정 방법과 동일한 조건에서 측정하기 위해 인체의 체온과 가까운 36 $^{\circ}\text{C}$ 의 알코올 용액으로부터 증발된 가스를 센서에 주입하여 측정하였다. 이 그림에서 보여 주는 것처럼, 히터로 가열된 36 $^{\circ}\text{C}$ 의 알코올 용액은 쉽게 기화하고, 증발된 가스는 캐리어 가스인 질소 가스와 함께 튜브를 통해 반응실에 주입된다. 모든 측정은 가스 노출로부터 30초가 경과한 후에 실행하였다. 이 실험에서 알코올 가스는 순수한 물에 혼합하여 0 ~ 0.2 %까지 농도로 희석된 용액으로부터 증발시키는 방법으로 얻었다.

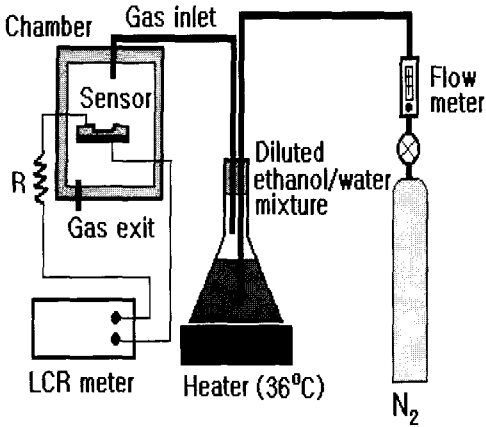


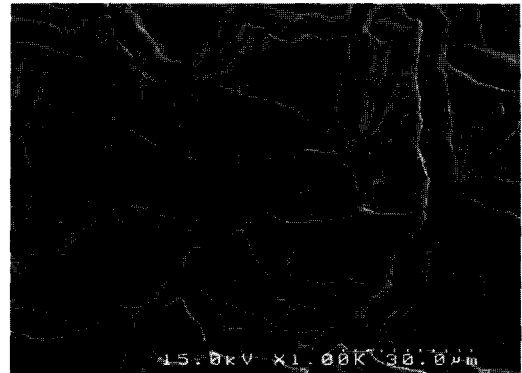
그림 3. 측정을 위한 실험 장치도.

Fig. 3. A set of equipment for the measurement.

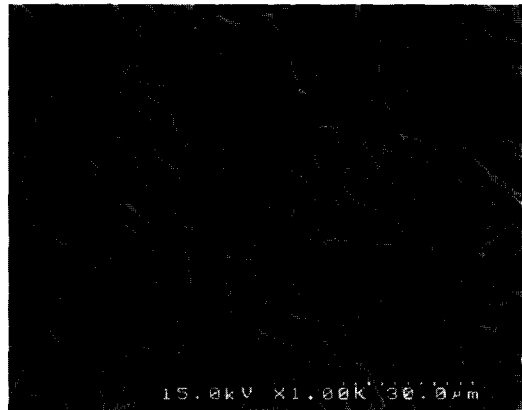
3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 알코올 가스 센서의 감지막으로 다공질 실리콘의 역할이 중요하기 때문에, 인가 전류 밀도를 달리하여 다공질 실리콘을 형성한 두 종류의 센서를 제작하였다. 그림 4(a)는 60 mA/cm²의 전류밀도, 그리고 그림 4(b)는 100 mA/cm²의 전류밀도하에서 형성된 다공질 실리콘의 표면 SEM사진이다. 양극처리 공정에 의해 실리콘 기판 표면은 심하게 에칭되어 굴곡과 주름의 형태로 변화된 모습을 보이게 된다. 또한 내부보다는 표면이 에칭이 많이 되어 산이 솟아있는 것처럼 형성됨을 알 수 있다. 그리고 상대적으로 100 mA/cm²의 전류밀도하에서 형성된 다공질 실리콘의 표면이 굴곡이 많아 유효 표면적이 크다는 사실을 알 수 있다.

본 실험에서 제작하고자 하는 센서의 구조는 상부로부터 Au/얇은 다공질 실리콘 산화막/다공질 실리콘(PS)/실리콘/Al로 구성되어 있다. 여기에서 급속 열처리 공정에 의해 형성된 산화막의 두께는 매우 얇기 때문에 이 센서는 전기적으로 금속-절연체-반도체(MIS: metal-insulator-semiconductor) 캐패시터로 간주할 수 있다.



(a)



(b)

그림 4. 다른 전류밀도하에서 형성된 다공질 실리콘의 SEM사진: (a) 60 mA/cm², (b) 100 mA/cm².

Fig. 4. SEM images of the PS layers formed under different current densities: (a) 60 mA/cm², (b) 100 mA/cm².

그림 5(a)와 (b)는 전류밀도를 60과 100 mA/cm²로 각각 인가하여 형성된 다공질 실리콘을 이용하여 제작한 센서로부터, 1 MHz의 주파수를 갖는 미소 교류 신호 전압을 인가해서 측정된 정전용량-전압 특성곡선을 보여 주고 있다. 그림에서 보는 것처럼 전형적인 p-형 MIS 캐패시터에서 볼 수 있는 축적, 공핍 및 반전 영역이 구분되는 정전용량-전압 특성 곡선을 볼 수 있으며, 평탄전압(V_{FB}: flat band voltage)의 크기가 양의 방향으로 약 0.4

내지 0.5 V 정도를 이동한 것으로 나타났다. MOS 캐퍼시터구조에서 평탄 전압의 크기는

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_o}{C_{ox}} \quad (1)$$

로 주어진다. 여기서 ϕ_{ms} 는 금속전극과 실리콘기판 사이의 일함수 차이이고, Q_o 는 산화막내의 전하량, C_{ox} 는 산화막의 정전용량을 나타낸다. 산화막내의 전하량(Q_o)은 고정 전하, 계면 전하 및 이동할 수 있는 이온 전하들을 포함한다. 평탄전압 V_{FB} 는 먼저 식 (1)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 4.1 V, 금과 산화막사이의 일함수는 약 4.15 V이다. 그러므로 일함수 차 ϕ_{ms} 는 0에 가까운 값을 갖게 된다. 따라서 본 시료에서 평탄전압의 변화는 산화막 전하에 의해 두드러진 효과로 볼 수 있다. 일반적으로 평탄전압의 크기는 산화막 전하의 크기와 극성 모두에 영향을 받는다[11]. 실험 결과는 이상적인 정전용량-전압곡선에 비해 양의 방향으로 이동하였으므로 산화막내부의 고정된 음 전하에 의해 야기된 것으로 평가된다. 한편 본 실험에서 음전하의 원인은 얇은 산화막으로 터널링 현상에 의해 주입된 전자들이 포획(trap)되어 일어나는 현상으로 가정된다. 본 시료에서 산화막은 급속 열처리 공정(RTA)을 통해 약 30 초동안 처리되었기 때문에, 두께가 매우 얇은 박막으로 형성되어 외부 인가전압에 의해 산화막내로 전자의 주입이 쉽게 일어날 수 있게 된다.

한편 그림 5(a)와 (b)는 전류밀도를 60과 100 mA/cm^2 로 각각 인가하여 형성된 다공질 실리콘을 이용하여 제작한 시료에 대해, 가스를 주입하지 않은 상태와 그리고 각각 0 %, 0.1 %, 0.2 %의 알코올 용액으로부터의 증발된 알코올 가스에 노출시킨 상태에서 측정된 정전용량-전압 특성 곡선들을 나타내고 있다. 1 MHz의 고주파 교류신호를 인가했을 때, 계면 전하들은 미소 교류 신호에 응답하지 않기 때문에 고주파수에 측정된 정전용량-전압 측정은 안정된 정전용량-전압 특성 곡선을 제공하게 된다.

이론적으로 MIS소자의 전체 정전용량 C_{HF} 는 식(2)와 같이 실리콘과 산화막 정전용량의 직렬 합으로 주어진다.

$$C_{HF} = \frac{C_s C_{ox}}{C_s + C_{ox}} \quad (2)$$

여기에서 C_{ox} 는 산화막 정전용량이고, C_s 는 실리콘 정전용량을 나타내며, 반도체내에서 반전층의 전하와 공핍층 전하에 의해 영향을 받게 된다.

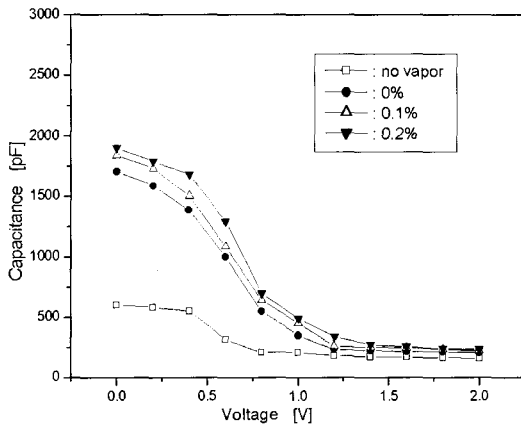
일반적으로 반도체 표면에서 전하의 분포가 축적(accumulation)층이 나타나게 되면, 전체 정전용량은 거의 산화막 정전용량과 일치하게 된다. 본 실험에서 정전용량-전압 측정의 조건은 음주 측정 방법과 유사한 방법으로 호흡중에 배출되는 알코올 가스의 농도에 따라 변화하는 결과를 측정하였다. 그림 5(a)에서 보여진 것처럼 60 mA/cm^2 의 시료에서는 인가전압이 0 V에서 알코올 농도가 0에서 0.2 %로 증가했을 때, 정전용량은 1700으로부터 1900 pF로 변했다. 반면에 그림 5(b)에서 보는 바와 같이 100 mA/cm^2 의 시료에서는 동일한 조건하에서 2800으로부터 4400 pF로 큰 폭의 증가를 보였다. 이같은 결과는 앞서 보여준 그림 4(a)와 (b)에서 알수 있듯이, 다공질 실리콘의 유효 표면적의 차이에서 비롯된 것으로 추정된다.

원칙적으로 다공질 실리콘층의 표면에서 가스의 흡착과 응축은 다공질 실리콘층의 유전상수의 변화를 유발한다. 본 실험에서 다공질 실리콘층은 복잡한 유전체 재료로 간주할 수 있으며, 여기에서 유전상수는 기공속에서 응결된 알코올 증기와 수증기, 그리고 공기와 같은 다양한 성분들에 의해 변화할 수 있다. 그러므로 이 실험에서 산화막의 정전용량은 산화막 자체 성분 뿐만 아니라, 공기와 수증기, 그리고 기공 속의 알코올 증기를 포함한 등가의 정전용량을 의미한다. 따라서 감지막의 유전상수에 관련있는 총 유전 전하율(dielectric susceptibility: χ)은 각 물질마다 전하율(χ_i)과 차지하는 체적비(σ_i)에 비례하는 함수로서 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

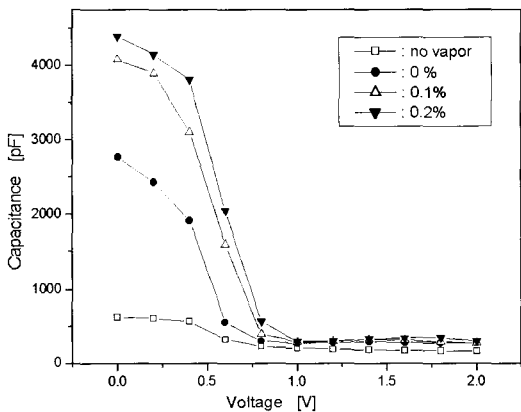
$$\chi = \sum_i \chi_i \sigma_i \quad (3)$$

즉, 유전상수가 큰 알코올 성분의 비중이 증가하면, 측정된 정전용량의 크기도 비례적으로 증가해서 나타날 것이다. 그리고 비록 가스상태에서 유전상수값의 변화는 미약하지만, 기공에 흡착된 가스들이 다공질 실리콘 층의 모세관 현상에 의해 응결되어 액화하기 때문에 유전상수의 큰 변화를 일

을 수 있다. 알코올은 상대적으로 높은 유전상수 ($\epsilon_r=25$)를 가지고 있을 뿐만 아니라 매우 휘발성이 강하다. 그래서 낮은 온도에서도 활발히 증발할 수 있기 때문에, 알코올 용액 농도의 작은 변화에서도 정전용량의 변화는 크게 나타날 수 있다. 결과적으로 넓은 표면적을 갖는 다공질 실리콘층을 이용하여 알코올 가스의 흡착과 응축에 의한 유전 상수의 변화를 통해 알코올 가스의 농도를 쉽게 측정할 수 있게 된다.



(a)



(b)

그림 5. 알코올 농도의 변화에 따른 C-V 특성 곡선: (a) 60, (b) 100 mA/cm²의 시료.

Fig. 5. Dependence of C-V curves on alcohol concentration: from the samples of (a) 60, and (b) 100 mA/cm².

4. 결 론

본 연구에서는 저가격화, 경량화, 초소형화 및 IC기술 적용에 적합한 다공질 실리콘을 이용한 정전용량형 알코올 가스 센서를 개발하고, 음주 측정용으로 그 가능성을 검토하였다. 시료의 전압-전압 특성은 전형적인 터널링 전류 특성을 보였으며, 측정이 용이한 정전용량-전압 측정법을 이용하여 0에서 0.2 % 범위의 농도에서 측정된 결과, 양호한 감도를 얻을 수 있었다. 그리고 본 실험에서는 다공질 실리콘층의 영향을 평가하기 위하여, 두 가지의 다른 전류밀도를 인가하여 만든 다공질 실리콘층으로 센서를 제작하여 응답특성을 비교하였다. 그결과, 상대적으로 60보다는 100 mA/cm²의 전류 밀도하에서 형성한 다공질 실리콘으로 제작한 센서의 경우, 유효 표면적이 커서 0에서 0.2 %까지 알코올 용액 농도의 작은 변화에 대해 정전용량의 응답특성은 약 160 %의 변화를 보여줄 정도로 양호한 감도가 관측되었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 경남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 쓰여진 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] P. Steiner and W. Lang, "Micromachining applications of porous silicon", *Thin Solid Films*, Vol. 255, p. 52, 1995.
- [3] 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.
- [4] 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, p. 363, 2000.

- [5] 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.
- [6] I. Schechter, B. C. Moshe, and A. Kux, "Gas sensing properties of porous silicon", *Anal. Chem.*, Vol. 67, p. 3727, 1995.
- [7] 김성진, 이상훈, 최복길, "다공질 실리콘의 유기가스 감지 특성", *전기전자재료학회논문지*, 제 15권, 11호, p. 963, 2002.
- [8] 박광열, 강경석, 김성진, 이상훈, 최복길, 성만영, "Electrical properties of alcohol vapor sensors based on porous silicon", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 12S호, p. 1232, 2003.
- [9] 정연실, 배규식, "반도체 / SADS (silicide as diffusion source) 법으로 형성한 코발트 폴리사이드 게이트의 C-V 특성", *전기전자재료학회 논문지*, 제14권, 7호, p. 557, 2000.
- [10] W. C. Jung, "I-V and C-V measurements of Fabricated P+/N junction diode in antimony doped (111) silicon", *Trans. on EEM*, Vol. 3, No. 2, p. 10, 2002.
- [11] E. H. Nicollian and J. R. Brews, "MOS Physics and Technology", John Wiley, p. 492, 1982.