

다공질 실리콘 : 화학 센서로서의 응용

강 철구, 강 문식, 진 준형, 유 재택*, 홍 석인, 민 남기
고려대학교, *안양대학교

Porous Silicon : Applications of Chemical Sensors

Chul-Goo Kang, Moon-Sik Kang, Joon-Hyung Jin, Jae-Tack Yoo*, Suk-In Hong, and Nam-Ki Min
Korea University, *Anyang University

Abstract - 본 논문은 다공질 실리콘 다이어프램에 대한 화학 센서의 일종인 습도, 에탄올, 메탄올의 감지 특성을 측정하고 전기 전도도의 변화를 고찰하였다.

먼저, TMAH 용액으로 실리콘 다이어프램을 제작한 후, HF와 에탄올의 혼합 용액내에서 일정 전압을 인가하여 다공질 실리콘 다이어프램을 형성하였다. 다공질 실리콘을 면(100)에 수직인 방향으로 50~100 μ m 두께로 균일하게 형성하여 p+-PSi-n+ 구조의 소자를 제작하였다.

다공질 실리콘 다이어프램의 절대습도에 대한 감도는 입력 주파수 5kHz에서 인가 전압이 2~6Vpp에서 376.3~784.8 Ω /%RH으로 변화하였다. 또, 인가 전압 6Vpp에서 입력 주파수가 2~5kHz으로 변할 때 393.3~784.8 Ω /%RH으로 변화하였다.

또한, 에탄올에 대한 감도는 0.068 μ A/%이며, 메탄올은 0.212 μ A/%으로 다공질 실리콘 다이어프램은 에탄올보다 메탄올이 더 민감하게 반응하였다.

일반적으로 다공질 실리콘의 전기전도도는 charged surface traps과 screening effect에 의존한다.

1. 서 론

1956년 Uhlir[1]에 의해 다공질 실리콘이 처음 보고된 이래 다공질 실리콘은 광소자 및 마이크로시스템 재료로 광범위하게 응용되고 있으며, 넓은 표면적을 가지고 있으므로, 화학 센서와 바이오센서의 감지층(sensing layer)로 사용되고 있다[2].

일반적인 화학 센서는 다공질 실리콘에 대한 정전 용량, 전기 전도도의 변화를 이용하는 전기적 센서, 산소를 검출하기 위한 전기 화학적 센서, dielectric loss angle과 주파수 특성을 이용한 광학적 센서로 구분되는데 본 논문에서는 전기 전도도의 변화를 측정하였다[3].

종래는 습도센서가 단순한 생활환경의 습도 관측에만 사용되어 왔으나, 최근에는 산업이 고도화되고, 쾌적한 공간을 추구하는 경향에 따라 현대 산업 및 사회 전반에 걸쳐 안정된 습도측정기술이 점점 강하게 요구되어지고 있으며, 그 용도는 더욱 확대하고 있다.

또한, 환경 문제가 대두되면서 식물을 원료로 하여 생산할 수 있는 에탄올과 천연가스 등 석유 이외의 원료로부터 제조할 수 있는 메탄올을 이용한 전기자동차에 대한 연구가 진행되고 있다. 이에 따라 에탄올, 메탄올 감지를 위한 정밀한 센서가 요구된다. 또한, 에탄올 농도의 측정은 초산 발효에서뿐만 아니라, 에탄올 발효에 있어서도 필수적이다[4]. 그리고 에탄올 센서는 혈중 알콜 농도를 측정하기 위해 많이 쓰이고 있다[5].

본 논문에서는 그림 1과 같이 양극산화반응으로 특정한 영역인 다이어프램에 형성된 다공질 실리콘을 이용하여 p+-PSi-n+ 구조의 소자를 제작하여 습도와 에탄올, 메탄올의 감지 특성과 감지 메커니즘에 대해서 고찰하였다.

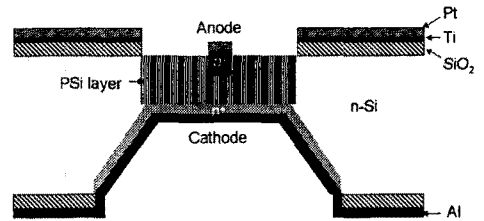


그림 1 p+-PSi-n+ 구조의 단면도

2. 실험 및 고찰

2.1 다공질 실리콘 다이어프램 제작

본 논문에서는 16~23 Ω cm의 비저항을 갖는 단면 폴리싱된 면(100), n-형 4-inch 실리콘 웨이퍼를 사용하였고, 먼저 실리콘 웨이퍼를 RCA 표준 세정법에 따라 세정하였다.

실리콘 다이어프램은 온도 80 $^{\circ}$ C의 TMAH(Tetra MethylAmmonium Hydroxide) 용액(20wt%)내에서 SiO₂(4,000 Å)를 에칭 마스크로 사용하여, 50~100 μ m 두께로 제작하였다[6-10].

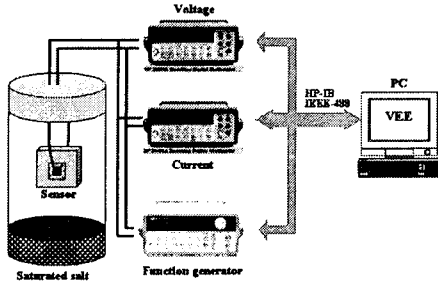
양극산화반응으로 다공질 실리콘을 다이어프램 영역에 성장시키기 위해 HF에 대한 마스크 물질로 Pt/Ti 박막을 사용하였다. Pt/Ti 박막은 RF 스퍼터를 이용하여 진공 챔버내에서 기판 온도 100 $^{\circ}$ C, 기본 압력 2 \times 10⁻⁵ mbar에서 Ti(200 Å), Pt(4,000 Å)를 순서대로 증착하였다. Ar 분위기에서 1,000 $^{\circ}$ C, 1분간 RTP(Rapid Thermal Process)를 실시하여 오믹 전극을 형성하였고, 패터닝은 lift-off 공정을 사용하였다[11,12].

기존에는 다공질 실리콘 형성시 주로 정전류를 인가하였으나[13,14], 본 논문에서는 정전압 20V를 인가하여, HF(48wt%) : Ethanol(95%) = 1 : 2의 전해질 조성에서 25분간 다이어프램 영역에 다공질 실리콘을 성장하여 관통시켰다[8-10].

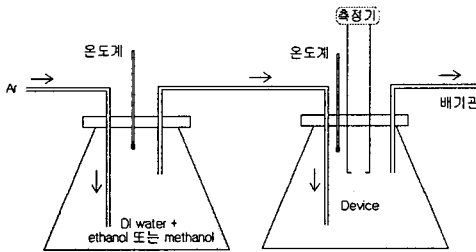
2.2 실험 장치 구성

그림 2(a)는 본 논문에서 습도 특성을 측정하는 장치이며, 포화염(saturated salt)을 사용해서 만든 습도 정점을 이용해서 측정하였다[15]. 포화염을 이용한 습도 측정은 소요시간이 길어진다는 단점을 가지고 있지만 비교적 간단하게 매우 정확한 습도 정점을 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한, 습도에 대한 전기적 특성을 측정할 때 DC를 인가하면 polarization에 의해 전기적 특성이 불안정(unstable)해지기 때문에 전원 공급기는 function generator로 AC 정현파를 인가하여 소자에 흐르는 전류와 소자의 전압을 측정하여 저항을 구하여 소자의 특성을 분석했다[16,17]. 그림 2(b)는 에탄올 또는 메탄올의 감지 특성 측정을 위한 장치이다. 대기압, 상온에서 N₂보다 월등히 우수한 불활성 가스인 Ar

를 전달 가스로 사용하여 소자에 대한 외부 영향을 줄이고자 하였다. 또한 순수한 에탄올과 메탄올이 이온화되지 않는 성질을 이용하여 에탄올, 메탄올 용액을 만들고 Ar으로 bubbling하여 가스를 생성하였다. 그러므로, 첫번째 플라스크에 있는 에탄올 또는 메탄올 순수 용액내에 Ar를 주입하여 가스를 생성한다. 생성된 가스는 두번째 플라스크로 흡입되고 소자를 걸쳐 배기관으로 배출된다.



(a) 절대습도



(b) 에탄올, 메탄올
그림 2 실험 장치의 구성도

2.3 특성 측정

2.3.1 절대습도

습도는 실온에서 다음과 같은 절대 습도를 갖는 7개의 포화염인 LiCl(11.3%), MgCl₂(33.0%), K₂CO₃(43.2%), NaBr(58.3%), NaCl(75.5%), KCl(84.7%), K₂SO₄(97.5%)을 사용하였다[15].

그림 5는 주파수 5kHz에서 인가 전압에 따른 절대습도의 저항 변화를 나타낸다. 절대 습도의 감도는 인가 전압에 따라 376.3Ω/%RH, 559.9Ω/%RH, 784.8Ω/%RH으로 인가 전압의 증가에 따라 증가함을 볼 수 있다.

그림 6은 주파수에 따른 절대 습도의 저항 변화를 나타낸 것으로 감도는 각 주파수에 따라 393.3Ω/%RH, 784.8Ω/%RH으로 나타났다.

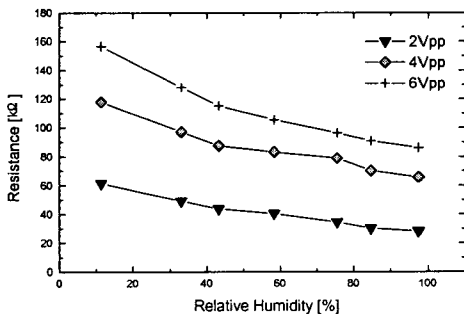


그림 3 인가 전압에 따른 절대습도에 대한 저항변화

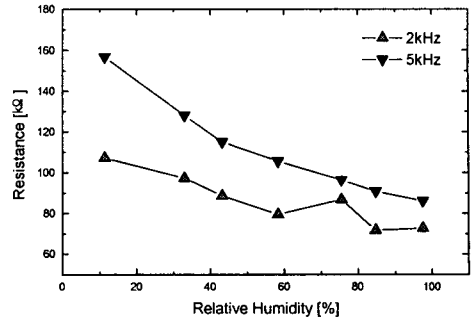


그림 4 주파수에 따른 절대습도에 대한 저항변화

2.3.2 에탄올과 메탄올

그림 5는 에탄올과 메탄올의 농도에 대한 전류 변화를 나타낸다. 에탄올과 메탄올의 감도는 각각 0.068μA/%, 0.212μA/%으로 다공질 실리콘 다이어그램은 에탄올보다 메탄올이 더 민감하게 반응함을 볼 수 있다.

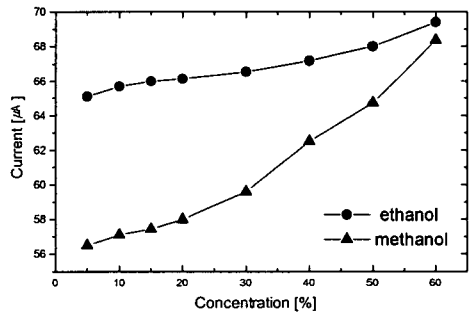


그림 5 에탄올과 메탄올의 농도변화에 따른 전류곡선

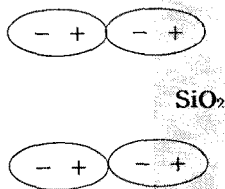
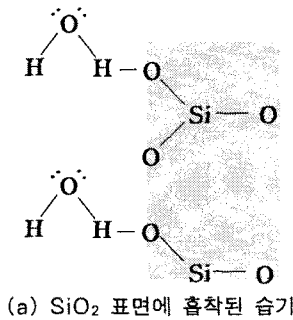
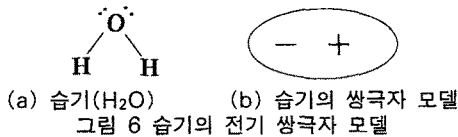
2.3.3 감지 메커니즘

일단 다공질 실리콘이 형성되면 실리콘 표면에 수많은 surface traps가 형성된다. V. Lehmann *et al*[18]에 의하면 다공질 실리콘에서 carrier의 이동은 charged surface trap의 coulombic repulsion에 의해서 conductive path가 제한된다고 보고하였다.

다공질 실리콘이 감지 가능한 가스로는 대표적인 것이 습기(H₂O), 에탄올(C₂H₅OH), 메탄올(CH₃OH), 암모니아(NH₃) 등이 있다. 이들은 모두 극성을 갖는 기체(polar vapor)로서 내부에서 부분적으로 양극과 음극이 나뉘는 전하분리(charge separation)성질이 있다. 각각의 분자들 중 산소(O)와 질소(N)는 비공유전자쌍(unshared electron pairs)을 가지므로 분자내에서 부분적으로 음극성(partially negative)을 띄며, 이 원자 때문에 주변에 결합된 수소(H)들은 부분적으로 양극성(partially positive)을 띄게 된다. 이것을 간단히 전기 쌍극자(electric dipole)처럼 볼 수 있다.

그림 6은 대표적으로 습기를 위와 같은 전기 쌍극자와 같은 극성분자 모델로 제시하고, 그림 7과 같이 습기와 실리콘과의 결합을 나타냈다. 대기 중의 실리콘은 약하게 산화되어 그 표면에 자연산화막(natural oxide)을 가진다. 만약 이때 습기가 산화된 실리콘 표면에 닿게 되면, 실리콘 표면의 산소는 부분적으로 음극성을 띄므로 습기에서 부분적으로 양극성을 띄는 수소를 끌어당겨서 결합을 하게 된다. 습기가 흡착되기 전의 실리콘 표면은 전기적으로 중성이었으나, 습기가 흡착된 후에는 실리콘 표면의 산소의 전자가 수소쪽으로 물리개 되어 전자가 분리되어 마치 전기쌍극자가 한 방향으로 배향

(align)하듯이 표면과 수직하게 정렬한 것과 같게 된다. 이와 같이 극성분자가 carrier 이동을 방해하는 charged surface traps를 screen하여 전류를 증가시키는 것으로 생각된다. 습도가 증가하면 screen 효과가 커지므로 전류는 증가한다. 반대로 습도가 낮아지면, 다공질 실리콘의 표면과 대기중의 습기의 농도차에 의해 표면에 흡착되어 있던 습기가 탈리하여 대기 중으로 확산하게 되므로 전류는 감소한다.



3. 결 론

본 논문은 다공질 실리콘을 사용한 p+-PSi-n+ 구조의 습기, 에탄올, 메탄올에 대한 감지 특성과 메카니즘에 대해서 고찰하였다.

습도에 대한 다공질 실리콘은 인가 전압과 주파수가 증가함에 따라 감도가 증가하였으며, 메탄올이 에탄올보다 감도가 우수한 것으로 나타났다.

본 논문에서는 charged surface trap과 screening effect로 습기, 메탄올, 메탄올의 감지 메카니즘을 설명하였다.

감사의 글
본 연구는 보건복지부 보건의료기술연구사업(과제번호:01-PJ1-PG4-01PT02-0009) 지원으로 수행되었음.

[참 고 문 헌]

- [1] A. Uhlir, "Electrolytic shaping of germanium and silicon," Bell Tech. J., Vol.35, pp.333-347, 1956
- [2] P. G. Han H. Wong, M. C. Poon, and N. Wang, "Porous polycrystalline silicon conductivity sensor," J. Vac. Sci. Technol. A 17, 1999.
- [3] J. Gao, Ting Gao, and M. J. Sailor, "Porous-silicon vapor sensor based on laser interferometry," Appl. Phys. Lett. 77, 2000.
- [4] H. C. Kim, M. S. Park, Y. C. Lee, K. B. Park, Y. J. Yoo, and M. Y. Yoo, "An on-line measurement of ethanol concentration by membrane gas sensor," Korean J. Biotechnol. Bioeng. Vol. 10, No. 2, pp.126-130, 1995.
- [5] Y. C. Bow, W. M. Kwok, and M. C. Poon, "Porous silicon ethanol vapor sensor," IEEE Hong Kong, pp.13-16, 1999.
- [6] S. Mitsuhiro, S. Kazuo, T. Kenji, and U. Daisuke, "Comparison of anisotropic etching properties between KOH and TMAH solutions," '99, 12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, pp.315-320, 1999.
- [7] T. Kenji, U. Daisuke, S. Mitsuhiro, and S. Kazuo, "Anisotropic etching properties of silicon in KOH and TMAH solutions," '98, Proceedings of the 1998 International Symposium on Micromechatronics and Human Science, pp.65-70, 1998.
- [8] N. K. Min, C. W. Lee, W. S. Jeong, and D. I. Kim, "Porous silicon : a new material for microsensors and microactuators," Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol.2, No.1, pp.17-22, 1999.
- [9] N. K. Min, C. G. Kang, C. W. Lee, J. Y. Ko, and S. K. Kim, "Optical switching phenomena in p-PSi-n diodes," Journal of the Korean Physical Society, Vol.37, No.6, pp.923-926, 2000.
- [10] C. G. Kang, J. H. Jin, S. J. Kim, and N. K. Min, "Characteristics of n+-PSi-p+ Humidity Sensors using Porous Silicon Diaphragm," Journal of the Korean Physical Society, Vol.39, pp.S88-S91, 2001.
- [11] S. G. Lee, K. T. Kim, and Y. H. Lee, "Characterization of lead zirconate titanate heterolayered thin films prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by the sol-gel method," Thin Solid Films, Vol.372, pp.45-49, 2000.
- [12] H. J. Nam, D. K. Choi, and W. J. Lee, "Formation of hillocks in Pt/Ti electrodes and their effects on short phenomena of PZT films deposited by reactive sputtering," Thin Solid Films, Vol.371, pp.264-271, 2000.
- [13] R. L. Smith, and S. D. Collins, "Porous silicon formation mechanisms," Journal of Applied Physics, Vol.71, No.8, pp.R1-R22, 1992.
- [14] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, "Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics," Surface Science Reports, Vol.38, pp.1-126, 2000.
- [15] L. Greenspan, "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions," Journal of Research, National Bureau of Standards, Vol.81A, pp.89-96, 1977.
- [16] W. Qu, and J. Meyer, "A novel thick-film ceramic humidity sensor," Sensors and Actuators B, Vol.40, pp.175-182, 1997.
- [17] E. Traversa, "Ceramic sensors for humidity detection : the state-of-the-art and future development," Sensors and Actuators B, Vol.23, pp.135-156, 1995.
- [18] V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller, and U. Grüning, "Resistivity of porous silicon : a surface effect," Thin Solid Films, Vol.255, pp.20-22, 1995.