

자외선조사에 의한 다공질 실리콘 알코올 센서의 감도 개선

論 文
48C-9-13

Improvement of Sensitivity in Porous Silicon Alcohol Gas Sensors by UV Light

金 成 振* · 崔 福 吉**
(Seong-Jeen Kim* · Bok-Gil Choi**)

Abstract - To do breath alcohol measurement, a sensor is necessary that it can detect low alcohol gas concentration of 0.01% at least. In this work, a capacitance-type alcohol gas sensor using porous silicon layer is developed to measure low alcohol gas concentration. The sensor using porous silicon layer has some sensitivity at room temperature by very large effective surface area, but there is still much room for improvement. In this experiment, we measured the capacitance of the sensor under 254 nm UV light on the porous silicon layer, in which alcohol solution was kept in a flask at 25, 35, and 45°C by a heater. As the result, the improvement of sensitivity by illuminating UV light was observed. The increasing rate of the capacitance was shown to be double more than those measured under UV-off state. It is supposed that UV light activates response of the oriental and interfacial polarizations which have slow relaxation time for AC field.

Key Words : alcohol gas sensor, porous silicon, capacitance-type, UV light, polarization

1. 서론

자동차는 현대 문명의 이기로서 빼놓을 수 없지만 때로는 인간에게 크나큰 해를 끼칠 수 있는 도구로 작용하기도 한다. 음주 운전의 단속 기준은 혈중 알코올 농도로 정하고 있다. 현재 개발된 휴대용 알코올 가스 센서에는 백금을 이용한 연료전지형과 금속 산화물을 이용한 도전형으로 구분할 수 있다. 교통 경찰관들이 사용하고 있는 백금 센서는 전기 화학적 반응에 의해 나타나는 작은 전압을 검지하는 방식으로 신뢰성이 높아 공식적으로 사용하고 있다. 그러나 출력이 작아 고가의 검출회로가 필요하며, 가열을 위한 높은 전류의 인가로 전력소모가 커서 배터리의 사용시간을 제한하는 단점 [1]을 가지고 있다. 반면에 산화주석(SnO₂) 등의 금속 산화물 반도체를 이용한 반도체 센서[2-3]는 표면 흡착식의 전도도 변화 방식으로 저가격화, 경량화, 초소형화, 다기능화 및 IC기술을 응용하는데 적합한 장점을 갖고 있다. 그러나 감도를 개선하기 위해 200 - 400°C로 가열이 필요하고 정확성 및 저농도의 알코올을 검지하기에는 한계가 있어 공식적으로 사용되지 못하고 자가 측정용으로만 사용되고 있다. 따라서 가격적인 부담이 높은 센서를 대체할 저렴하고 저 농도에서도 감지도가 우수한 센서의 개발이 필요하다.

다공질 실리콘 층을 이용한 센서에 관한 연구는 1990년에 습도 센서[4]를 시작으로 주로 가스 센서[5]에 적용해 왔으며, 알코올 센서에 적용한 연구결과는 1995년에 발표된 저항형[6]으로 알코올 기체의 흡착에 의한 시료의 전도도 변화를 측정하는 방식이었다. 그러나 저항형 방식은 온도 보상회로가 필요하고 표면의 오염상태를 고려해야 하는 문제점을 갖고 있다. 또한 실험 결과는 1000ppm 이상의 농도에 제한되었다. 반면에 이를 개선하기 위해 제안된 정전용량형[7]은 음주 운전을 단속하는 기준에 해당하는 0.01%대의 저 농도에서도 측정이 가능하였다. 그러나 수용액의 온도를 35°C에서 측정했을 때 0.1%의 알코올 농도의 증분에 대해 정전용량의 증가율이 2.6%정도로, 감도를 개선하기 위해서는 정전용량의 변화 폭이 더욱 확대되어야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 센서의 감지부에 자외선을 조사하여 감도 개선을 추구하였다. 유전 분극중에 저주파에서 분산효과가 나타나는 배향 분극과 계면 분극은 분자끼리 혹은 계면사이에서 점성에 의해 느린 완화 시간을 갖는다. 여기에 자외선을 조사하면 분극의 응답 특성을 활성화시켜 유전 율의 증가를 얻을 수 있다. 실험에서는 254nm의 자외선을 조사하여 센서의 정전 용량을 측정하고, 또한 알코올 농도에 따른 정전용량 변화 폭의 증대효과를 고찰하였다.

2. 소자 제작 및 측정

센서를 제작하기 위해 먼저 고농도의 p⁺ (100) 단 결정 웨이퍼 위에 인(phosphor)으로 도핑한 n-에피층을 성장하였다. 이때 기판으로부터 오토 도핑의 영향을 고려하여 10¹⁵

* 正 會 員 : 慶南大 電氣電子工學部 助教授 · 工博

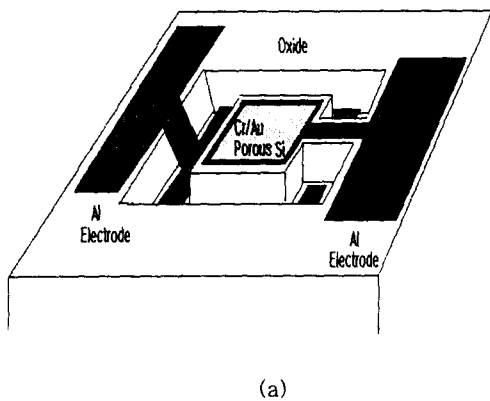
** 正 會 員 : 公州大 工大 電氣工學科 副教授 · 工博

接受日字 : 1999年 4月 6日

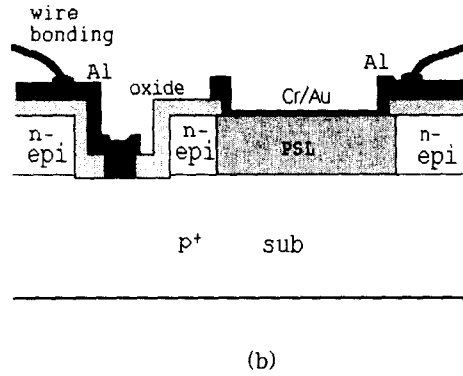
最終完了 : 1999年 8月 5日

cm⁻³정도로 도핑하여 두께가 약 3μm가 되도록 하였다. 에피층 위에는 다시 국부적으로 다공질 실리콘 층을 형성하기 위해 이온주입 법으로 붕소(boron)를 단위 면적당 10¹⁵cm⁻²정도로 주입하였다. 결과적으로 시료의 표면은 p⁺와 n-영역으로 나누어지게 되며, 양극반응을 통해 다공질 실리콘층[8]은 반응 선택성에 의해 p⁺에 우세하게 형성된다. 본 연구에서는 효과적으로 p⁺-영역에만 다공질 실리콘 층이 형성되도록 도핑농도에 따른 다공질층 형성의 선택성과 함께 불화수소용액에 강한 포토레지스트를 마스크 막으로 사용하여 국부적으로 다공질 층을 형성하는 방법을 이용하였다. 포토레지스트가 덮혀 있는 시료는 양극 반응셀에서 25%의 불화수소 용액 속에 약 13mA/cm²의 전류밀도로 2분간의 양극 반응(anodic reaction)에 의해 다공질 실리콘 층을 형성하였다. 다공질 실리콘 층이 형성된 후에는 질화막을 웨이퍼 전체에 도포하였으며, 사진 식각공정을 통해 예칭한 후에 습식 열산화법으로 산화 막을 성장하였다. 이렇게 열 산화 과정에서 형성된 표면의 산화 막과 산화 다공질 실리콘 층은 희석된 불화수소용액(BOE:buffered oxide etchant)속에 담구어서 제거하고, 보호막으로 사용된 질화막을 제거함으로써 시료는 고농도 기판층이 외부로 노출된 형태가 된다. 또한 표면에 감습부인 다공질 실리콘 층이 드러나게 되므로, 외부와 접촉시키기 위해 PECVD법으로 산화 막을 5000Å의 두께로 도포하였다. 그리고 나서 크롬(Cr)과 금(Au)으로 두께가 300Å 이하의 반투명 전극이 형성되도록 진공 증착을 하였고, 리프트-오프 방법으로 필요없는 금속을 제거한 후에 알루미늄으로 전극을 만들고 최종적으로 와이어 본딩을 하여 각각 그림 1의 (a), (b)와 같이 표면구조와 단면 구조를 갖는 알코올 가스 센서를 완성하였다.

완성된 센서는 그림 2와 같이 플라스크 속에 담긴 증류수와 알코올을 혼합한 수용액으로부터 발생하는 가스를 캐리어 가스인 질소 gas와 함께 센서의 감지 부로 배출시켜 센서의 정전용량의 변화를 각각 120Hz와 10kHz의 두 주파수에서 LCR meter로 측정하였다. 이때 수용액의 온도를 체온과 같은 35℃를 비롯하여 25와 45℃로 유지한 상태에서 음주 운전의 단속 범위에 해당하는 0부터 0.5%의 알코올 농도범위에 대해 상온에서 254nm의 파장을 갖는 자외선을 조사한 상태에서 정전용량의 변화를 측정하였다.



(a)



(b)

그림 1 센서의 상부구조(a)와 단면도(b)
Fig. 1 (a) Top view and (b)cross section of the sensor

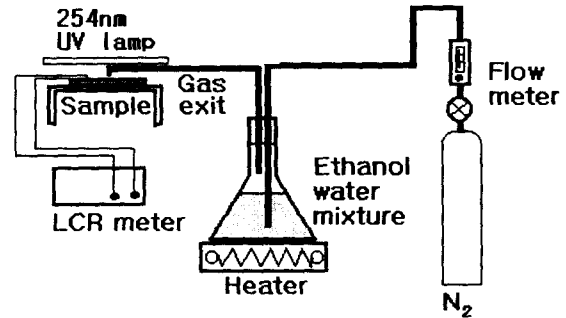


그림 2 센서의 특성을 측정하기 위한 실험 장치
Fig. 2 A set of equipment to measure the capacitance of the sensor

3. 고찰

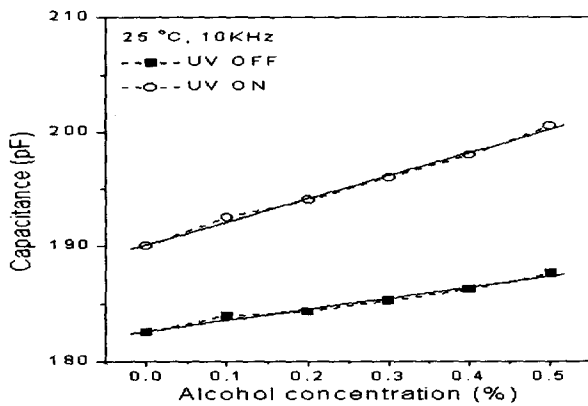
제작된 소자는 정전용량형으로 다공질 실리콘 층으로 침투한 알코올 기체는 알코올의 농도에 따라 다공질 실리콘 층을 포함한 산화 막, 알코올, 물 및 기공이 혼재된 감지 막의 총 유전상수를 변화시키게 되며, 총 유전 전화율(dielectric susceptibility: χ)은 각 성분마다 전화율(χ_i)과 차지하는 체적비(σ_i)에 비례하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\chi = \sum_i \chi_i \sigma_i \quad (1)$$

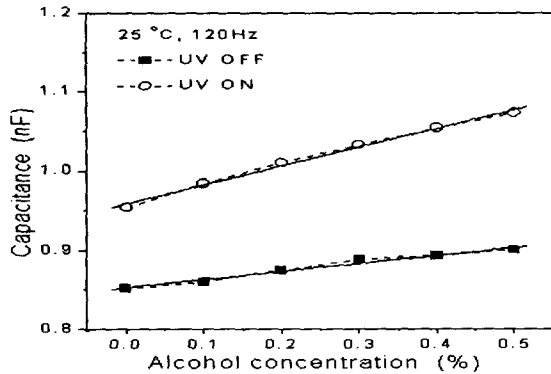
한편 정전 계에서 실리콘, 산화 막, 물 및 알코올의 유전상수(ϵ_r)는 12, 3.9, 80 및 25로 주어지며, 유전 분산(dielectric dispersion)에 의해 주파수 의존성을 갖는다. 유전분극은 높은 완화 주파수를 갖는 원자분극과 전자분극, 그리고 완화형 분산인 배향 분극과 계면 분극으로 구분되며, 완화형 분산은 마이크로파부터 가청주파수 이하의 완화 주파수를 갖는다. 본 실험에서 사용하는 주파수가 10kHz이하이므로, 물과 알코올

등의 강한 수소결합을 하는 유극성 분자에 의한 배향 분극과 혼합된 유전체 사이에 계면 분극에 의한 주파수 의존성이 크게 나타난다. 일반적으로 완화형 분극은 주기적인 전계를 인가하였을 때 영구 쌍극자가 주변 매질과 점성회전을 일으켜 응답하게 되므로 완화 시간(relaxation time)이 느리며, 온도가 증가할수록 점도가 작아져 완화시간이 감소하는 온도 의존성을 갖는다.

한편 음주 운전의 단속 기준은 혈중 알코올 농도이다. 신체는 약 70%의 물로 이루어져 있으며, 마신 알코올은 체내에서 혈관을 통해 몸 전체로 퍼지고, 호흡을 할 때 배출되는 가스 속에 알코올의 농도는 체내의 알코올 농도에 비례하게 된다. 실험에서는 혈중의 알코올을 대신할 증류수속에 혼합한 표준 알코올 수용액을 가지고 실험하였으며, 수용액의 온도는 중요한 파라미터가 된다. 그림 3의 (a)와 (b)는 수용액의 온도를 25°C로 유지한 상태에서 10kHz와 120Hz의 두 주파수에서 254nm의 자외선을 조사하였을 때 나타난 결과이다.



(a)



(b)

그림 3 25°C의 수용액 온도에서 자외선을 조사했을 때 나타난 알코올과 정전용량의 관계: (a)10 kHz, (b)120Hz

Fig.3 Relation of capacitance to alcohol concentration measured under UV light at solution temperature of 25°C: (a)10kHz (b)120Hz

알코올은 물에 비해 휘발성이 강하다. 즉 동일 온도에서 증기압이 상대적으로 높기 때문에, 호흡 중에 배출되는 알코올의 체적 점유율은 높게 된다. 일반적으로 온도에 따른 증기압의 변화는 이론적으로 Clausius-Clapeyron식으로 구할 수 있다.

$$\log_{10} \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.30R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right] \quad (2)$$

여기에서 ΔH_v 는 물 증발열, R은 기체상수, T는 절대온도, P는 증기압을 나타낸다. 알코올과 물의 물 증발열(ΔH_v)은 각각 비등점인 78°C와 100°C에서 9.26Kcal/mole과 9.72Kcal/mole이다. 그림 4는 알코올과 물에 대한 증기압 곡선을 나타낸 것이다. 알코올의 증기압이 물에 비해 2배이상 크기 때문에 증발된 가스 중에 알코올의 농도가 높게 된다. 25°C에서 알코올과 물의 증기압은 각각 72와 28mmHg로서 증발량이 미약하다. 자외선을 조사하지 않은 경우에 알코올 농도의 0.1% 증분에 대해 정전용량의 변화는 1%를 넘지 않을 정도로 미약했다. 반면에 자외선을 조사했을 경우에는 정전용량의 초기 치의 증가와 함께 변화폭도 증가하였다. 증가율은 10kHz와 120Hz에서 측정하였을 때 각각 1.0%와 2.5%로 자외선을 조사하지 않았을 때와 비교하여 두배 정도의 증가율을 보였다.

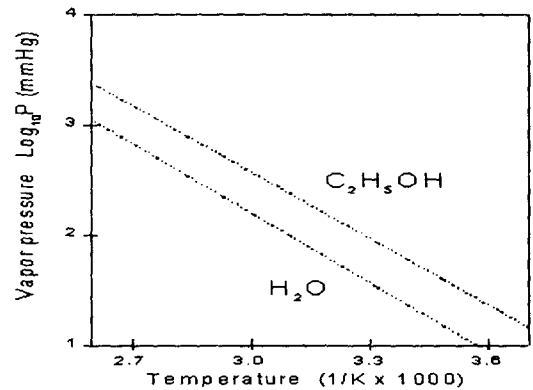
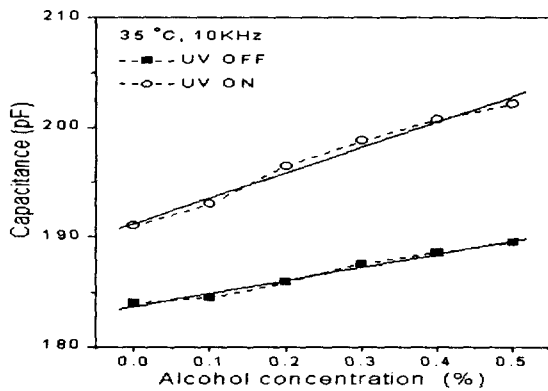


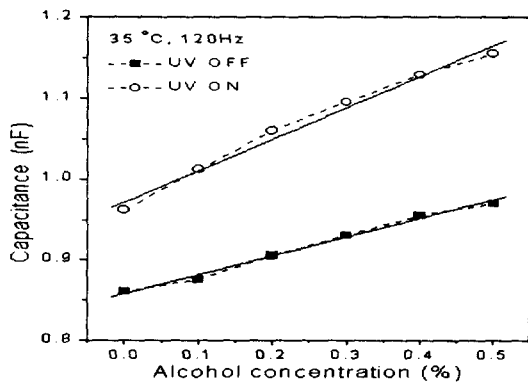
그림 4 온도에 따른 물과 알코올의 증기압 변화
Fig. 4 Dependence of vapor pressure on absolute temperature for water and alcohol

그림 5는 수용액의 온도를 인간의 체온에 해당하는 35°C로 유지했을 때 측정된 결과로서, 곡선의 기울기와 변화 폭이 25°C에 비해 증가함을 알 수 있다. 식 (2)를 통해 이 온도에서 구한 알코올과 물의 증기압은 125와 50mmHg정도로, 여전히 물은 거의 증발량이 미약하지만 알코올은 증발량이 상당히 증가함으로써 배출 가스 속에서 알코올의 농도는 커지게 된다. 따라서 식 (1)에 의해 정전용량의 변화는 주로 알코올 성분에 기인하는 것으로 간주할 수 있다. 또한 알코올은 실리콘 웨이퍼 속으로 알코올의 침투성이 매우 우수하여 실리콘 웨이퍼에 반응을 촉진시키는 물질로 자주 이용되고 있으므로 물(수증기)보다는 알코올이 유전율에 커다란 영향을

미치게 된다. 자외선을 조사하기 전에 10kHz와 120Hz에서 측정된 정전용량의 변화는 각각 0.6%와 2.6%의 증가율을 보였다. 여기에 자외선을 조사하게 되면, 각각 1.15%와 4.0%로 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같이 센서에서 측정된 정전용량은 수용액의 온도와 자외선의 조사 유무에 따라 큰 변화가 관측되었다.



(a)



(b)

그림 5 35°C의 수용액 온도에서 자외선을 조사했을 때 나타난 알코올과 정전용량의 관계: (a)10 kHz, (b)120Hz

Fig. 5 Relation of capacitance to alcohol concentration measured under UV light at solution temperature of 35°C: (a)10kHz (b)120Hz

이와 같이 자외선과 온도에 대한 유전율의 의존성은 완화형 분산에 대한 Debye의 분산식[9]로부터 도출할 수 있다. Debye에 의하면 복소 유전율의 실수부는

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_{\infty})}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (3)$$

으로 주어지며, 여기에서 완화시간(τ)은

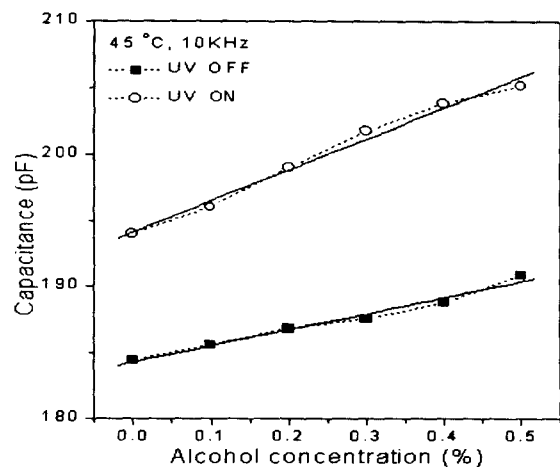
$$\tau = \tau_0 \frac{(\epsilon_r + 2)}{(\epsilon_{\infty} + 2)} \quad (4)$$

$$\tau_0 = \frac{A}{kT} \quad (5)$$

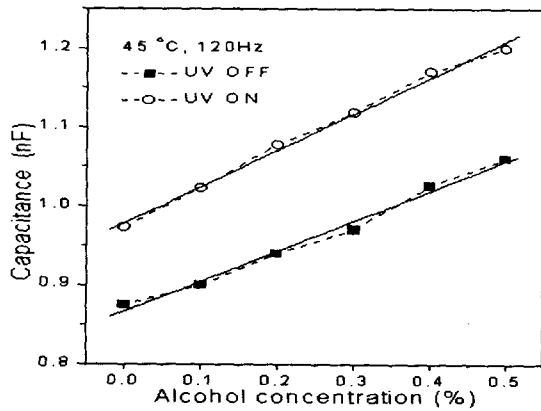
로 정의된다. 여기에서 ϵ_{∞} 은 높은 주파수에 대한 광학 유전율, ϵ_r 은 정전계에 있어서 정적 유전율, τ 는 영구쌍극자의 완화 시간, A는 점도와 관련한 상수이다. 식 (3), (4), (5)의 Debye의 분산 식에 의하면 완화형 분극은 어느 임계 온도까지 온도에 비례하여 유전율도 증가하고, 고주파에 비해 저주파에서 증가율이 높게 됨을 알 수 있다. 즉 본 실험에서도 동일 온도 상에서 10kHz에 비해 120Hz에서 측정했을 때 정전용량의 증가율이 높았으며, 또한 온도가 증가할수록 정전용량의 증가율이 높아지는 현상이 관측되었다.

그림 6은 수용액의 온도가 45°C에서 측정된 결과이며, 알코올과 물의 증기압은 각각 172와 79mmHg정도로 증가하고, 가스상태에서 알코올과 물이 차지하는 체적율이 더욱 증가하여 35°C에서 측정된 결과에 비해 정전용량이 더 크게 증가하게 된다. 120Hz에서 측정된 결과는 자외선을 조사하기 전에 4.3%의 증가율을 보였으며, 자외선을 조사한 상태에서는 약 4.7%의 증가율을 보였다.

결과적으로 자외선을 조사한 상태에서 수용액의 온도를 높일수록, 그리고 낮은 주파수에서 측정하였을 때 완화시간(즉 교류 신호에 대한 영구 쌍극자 모멘트의 배열시간)이 느린 배향 분극의 분산효과에 의해 정전용량의 변화 폭은 증가하였다. 이와 같이 자외선의 효과는 영구 쌍극자 모멘트의 응답을 활성화함으로써 완화시간을 줄이는 역할을 하여, 궁극적으로 유전상수의 증가를 낳는 것으로 기대된다. 수용액의 온도를 25°C로 유지하고 120Hz에서 측정하였을 때, 정전용량의 변화 폭은 자외선을 차단하였을 때의 1.1%에 비해 2.4%의 높은 증가율을 보였으며, 35°C에서 측정했을 때는 2.5%에서 4.0%로 증가하였으며, 45°C에서 측정했을 때는 4.3%에 비해 4.7%의 증가율이 관측되었다.



(a)



(b)

그림 6 45°C의 수용액 온도에서 자외선을 조사했을 때 나타난 알코올과 정전용량의 관계: (a)10 kHz, (b)120Hz

Fig. 6 Relation of capacitance to alcohol concentration measured under UV light at solution temperature of 45°C: (a)10kHz (b)120Hz

4. 결론

본 연구에서는 저가격화, 경량화, 초소형화 및 IC기술적용에 적합한 다공질 실리콘을 이용한 정전용량형 알코올 가스 센서를 개발하고, 음주 측정용으로 그 가능성을 검토하였다. 실험은 증류수에 포함된 알코올의 농도를 0%에서 0.5%의 저농도 범위에 대해서 0.1%의 간격으로 상온에서 정전용량의 변화를 측정하였다. 이때 수용액의 온도를 체온과 같은 35°C를 비롯하여 25 및 45°C으로 유지한 상태에서 254nm의 자외선 광을 조사한 상태에서 정전용량을 측정하였다. 그 결과, 수용액의 온도와 자외선의 조사는 증기압과 유전 분산에 영향을 끼쳐 저주파에서 온도가 높을수록 정전용량의 증가폭이 크게 나타났다. 특히 자외선을 조사한 상태에서 수용액의 온도가 체온과 같은 35°C에서 120Hz의 주파수로 측정하였을 때 0.1%의 알코올 농도의 증분에 대해 센서의 정전용량이 약 4%의 증가율을 보임으로서 양호한 감도가 관측되었다. 또한 저 농도의 가스상태에서 측정하였기 때문에 히스테리시스 현상도 거의 나타나지 않았으며, 전체적으로 선형성도 우수한 것으로 관측되었다.

참 고 문 헌

[1] P. Millet, et al., "A solid polymer electrolyte-based ethanol gas sensor", J. of Appl. Electrochem., Vol.26, pp.933-937 (1996)
 [2] L. Promsong and M. Sriyudthsak, "Thin tin-oxide film alcohol-gas sensor", Sensors and Actuators B, Vol. 24-25, pp.504-506 (1995)

[3] 황규섭 편저, "센서활용기술, 후막 하이브리드 가스센서", pp.36-41, 기전연구소 (1994)
 [4] R.C. Anderson, et al., "Investigations of porous silicon for vapour sensing", Sensors & Actuators, A21-23, pp. 835-839 (1990)
 [5] A. Richter, "Design considerations and performance of adsorptive humidity sensors with capacitive readout", The 7th international conf. on solid-state sensors and actuators, pp.310-313 (1993)
 [6] K. Watanabe, et. al., "Organic vapor sensitivity in a porous silicon device," The 8th international conf. on solid-state sensors and actuators, pp.890-893 (1995)
 [7] 김성진 외, "저 농도의 알코올을 측정하기 위한 반도체 센서의 개발", 1999년도 전기화학회 춘계학술 대회, 발표예정 (1999.4.)
 [8] R. L. Smith and S. D. Collins, "Porous silicon formation mechanisms", J. Appl. Phys., Vol. 71, pp. R1-R22 (1992)
 [9] 김봉흡 편저, "전기전자재료, 유전현상", pp. 13-24, 문운당 (1992)

저 자 소 개



김 성 진 (金 成 振)

1961년 1월 16일생. 1983년 고려대 전기공학과 졸업. 1985년 동 대학원 졸업(석사). 1993년 8월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1994년~현재 경남대학교 전기전자공학부 조교수

Tel : (0551) 249-2646, Fax : (0551) 249-2839,

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



최 복 길 (崔 福 吉)

1957년 10월 25일생. 1979년 고려대 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1996년~1997년 U. of Illinois at Chicago 방문교수. 1992년~현재 공주대학교 전기전자정보공학부 부교수

Tel : (0416) 850-8605, Fax : (0416) 856-7958

E-mail : bgchoi@knu.kongju.ac.kr