

다공질규소를 이용한 MOPS 구조의 에탄올 감지 특성

손신영 · 김한중[†] · 이기원 · 김영유

The sensing characteristics of MOPS structure based on porous silicon for ethanol gas

Sihnyoung Sohn, Hanjung Kim[†], Kiwon Lee, and Youngyou Kim

Abstract

To use the porous silicon as gas sensors, we made the MOPS structure from the porous silicon with Al evaporation and investigated the sensing characteristic of ethanol. When the MOPS structure is in contact with ethanol gas, the maximum peak of PL changes and it return to original intensity without contact. The MOPS structure had response time 0.78s and recovery time 4.13s when it is in contact with ethanol, which satisfied the required sensor standards. Further complimentary researches, however, are required to investigate the contact mechanism between MOPS structure and ethanol and to solve the surface contamination problem.

Key Words : porous silicon, metal-oxide-porous silicon structure, photoluminescence, response characteristics, ethanol sensor

1. 서 론

다공질규소(porous silicon)로부터 상온에서 PL(photo-luminescence) 현상이 관찰된 이후^[1] 최근에는 다공질규소를 이용한 다양한 응용연구^[2,3]가 활발히 이루어지고 있는데 그 중의 하나가 기체를 감지하는 센서의 제작^[4]이다.

다공질규소를 기체 센서의 감지부로 이용할 수 있다는 가능성은 Lauerhaas 등에 의해 처음으로 제안 되었다^[5]. 그는 다공질규소층과 규소 기판 사이에 전압을 걸고, 에탄올 기체를 다공질규소층에 접촉시켰을 때 광학상수와 전기전도도가 변하는 것을 알았다. 그러나 이러한 특성을 이용하여 실제 기체 센서를 제작하지는 못하였다. Watanabe 등은 다공질규소층과 규소 기판 사이에 일정한 전압을 걸고 알코올 기체를 접촉시켰을 때 다공질규소의 표면저항이 변하는 것을 알았다^[6].

그리고 Ferreira 등은 다공질규소의 표면에 에탄올 기체를 접촉시켰을 때 에탄올의 분압이 증가함에 따

라 표면저항의 크기가 선형적으로 증가한다는 것을 알았다^[7].

이와 같이 다공질규소를 이용한 기체센서 제작에는 전기적 특성의 변화를 이용하는 방식 외에, 다공질규소층에 접촉되는 흡착물의 종류, 상태, 농도에 따라 PL이나 흡수율 등의 광학적 특성이 변하는 성질을 이용하여 센서 제작을 시도하는 연구도 진행되고 있다^[8,9].

그러나 아직까지 다공질규소를 이용해 기체 센서를 제작하기에는 몇 가지 문제점이 있다. 이 문제점으로 는 감지신호의 미약, 감지부의 오염이나 공기 중의 습도에 의한 감지신호의 불규칙성 등이다. 이와 더불어 기체 접촉에 의해서 다공질규소의 전기적, 광학적 특성이 변하는 메커니즘의 규명도 선결되어야 할 중요한 요인이다.

본 연구에서는 다공질규소를 에탄올 기체센서로 이용하기 위해 에탄올 기체를 접촉시켰을 때 나타나는 PL의 변화를 관찰하였다. 그리고 다공질규소층 위에 알루미늄 박막을 증착시켜 MOPS(metal-oxide-porous silicon) 구조를 제작하고 이 구조의 에탄올 기체 감지 특성을 조사하였다.

공주대학교 자연과학대학 물리학과 (Department of Physics, Kongju National University)

[†]Corresponding author: rlagkswnd@kongju.ac.kr
(Received : July 13, 2006, Accepted : August 31, 2006)

2. 실험 방법

다공질규소는 규소 기판을 양극으로 백금선을 음극으로 하여 불화수소 용액 속에서 양극 산화시켜 제작하였다. 이때 사용한 단결정 규소 웨이퍼는 붕소(B)가 도핑된 비저항 0.06~0.12 Ω·cm인 p형(100)이었다. 불화수소 용액 속에 담겨져 있는 규소 기판은 다공질규소 제작 면적인 1 cm²를 제외하고는 접착성 테프론 테이프로 싸서 양극산화가 되는 것을 배제하였다.

다공질규소 제작시 양극산화 전류밀도와 양극산화시간은 정전류전원장치(Hokuto Denko, Potentiostat/Galvanostat HA 301)와 함수발생기(Hokuto Denko, Arbitrary Function Generator HB 105)를 이용하여 조절하였다.

다공질규소의 표면은 AFM(Park Scientific Instruments, AutoProbe CP)으로, 단면은 SEM(JEOL, JSM-6335F)을 이용하여 관찰하였다.

다공질규소의 구조는 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석을 통하여 조사하였다. 이때 X선은 포항방사광가속기 연구소의 3C1 빔라인에서 방사되는 7 keV의 빔을 이용하였다. 시료에 입사하는 빔의 크기는 0.8×1.2 mm이었고, 빔의 에너지 분해능(E/ΔE)은 1000 정도이었으며, 각도 분해능은 약 0.001°이었다. 입사되는 광자선속(photon flux)은 10¹⁰~10¹¹ photon/s이었다. X선 회절실험시 background를 감소시키고 분해능을 향상시키기 위하여 규소(111)를 이용한 channel cut을 검출기와 시료 사이에 부착하였다.

다공질규소의 PL 스펙트럼은 CCD(charge coupled device)가 부착된 분광기(SPEX, 750MP)를 이용하여 측정하였다. 여기광원은 출력이 10 mW이고, 파장이 325 nm인 He-Cd Laser(Liconix, 3205N)를 이용하였다. 분광기는 시료 표면에 대하여 수직방향에 설치하였으며 5 cm 초점거리를 가진 볼록렌즈 두 개를 이용하여 PL을 분광기로 집속시켰다. MOPS 구조는 다공질규소 위에 알루미늄을 25 nm 두께로 증착시켜 제작하였다. 알루미늄 증착은 진공증착장치(ULVAC, VPC-260F)를 이용하였다. MOPS 구조의 에탄올 기체에 대한 감지 특성은 Fig. 1과 같이 알루미늄 박막과 규소 기판 사이에 1.5 V의 정전압을 인가한 상태에서 에탄올 기체를 접촉시킬 때와 끊을 때 나타나는 전류의 변화를 측정함으로써 조사하였다. 이때 전류의 변화, 즉 감지 신호는 Digital Electrometer(Advantest, TR 8652)를 이용하여 측정하였다.

감지 신호의 측정은 상온에서 이루어졌으며, 에탄올 농도는 약 7,000 ppm으로 고정시켰으며, 습도는 30 %

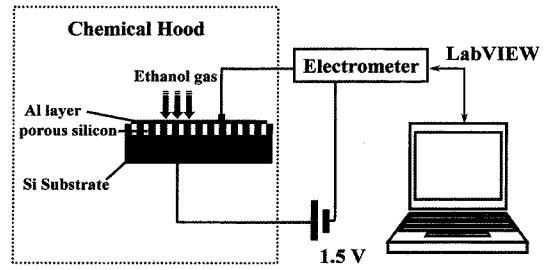


그림 1. MOPS 구조의 에탄올 감지 측정 시스템
Fig. 1. Experimental setup for ethanol sensing of MOPS structure.

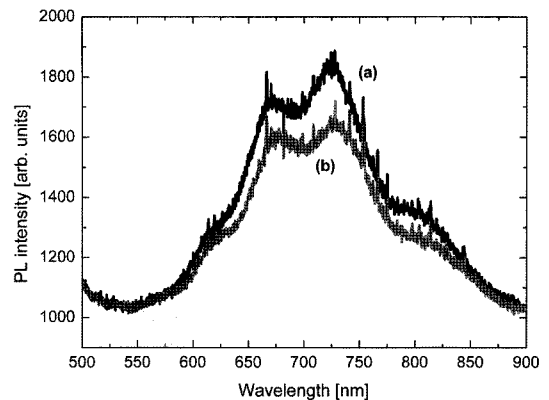


그림 2. 다공질규소의 표면에 에탄올을 접촉시켰을 때의 PL 스펙트럼: (a) 에탄올 접촉 전, (b) 에탄올 접촉 후
Fig. 2. PL spectra of a porous silicon, under a controlled flow: (a) before ethanol contact, (b) after ethanol contact.

로 일정하게 유지하였다.

3. 실험결과 및 논의

3.1. 에탄올 기체가 다공질규소의 PL에 미치는 영향

Fig. 2는 10 % 불화수소 용액 속에서 10 mA/cm²의 전류밀도로 500s 동안 양극산화시켜 제작한 다공질규소의 PL 스펙트럼과, 다공질규소의 표면에 에탄올 기체를 접촉시켰을 때의 PL 스펙트럼을 비교한 것이다. Fig. 2(a)는 다공질규소의 PL 스펙트럼이고, Fig 2(b)는 에탄올 기체를 접촉시켰을 때의 PL 스펙트럼이다. 그림에서와 같이 다공질규소 표면에 에탄올 기체를 접촉시켰을 때 스펙트럼 내에 있는 봉우리들의 파장변화는 일어나지 않고 강도만 감소하였다. 그리고 에탄올 기체와의 접촉을 차단하면 원래의 스펙트럼 강도로 정확하

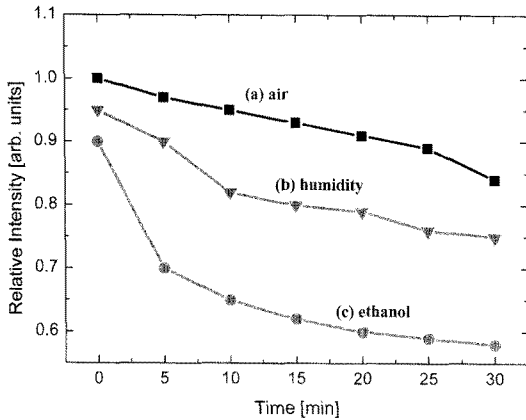


그림 3. 접촉시간에 따른 PL 최대 봉우리의 강도 변화
 Fig. 3. Change of the PL maximum peak intensity as a function of reaction time.

게 회복되었다.

일반적으로 다공질규소층에 에탄올 기체 분자가 흡착되면 PL이 감소되거나 사라지는 것으로 보고되고 있다^[10]. 이 같은 이유는 분자 흡착에 따라 다공질규소의 유전상수가 변화되어 결정체 내에 있는 운반자의 비복사재결합 확률이 증가되거나, 다공질규소의 제작 과정에서 형성된 비복사 트랩에 여기된 운반자의 포획 확률이 증가되기 때문으로 추측된다.

Fig. 3은 다공질규소를 공기, 수증기, 에탄올에 노출시켜 5분 간격으로 PL 최대봉우리의 강도 변화를 나타낸 결과이다. 그림에서와 같이 공기중과 수증기 속에서는 시간 경과에 따라 최대봉우리의 강도가 서서히 감소하였으나 에탄올에서는 아주 크게 감소하였다.

Fig. 2와 3에서와 같이 다공질규소의 표면에 에탄올 기체를 접촉시키면 다공질규소의 광학적 특성이 변하는 것을 알 수 있었다.

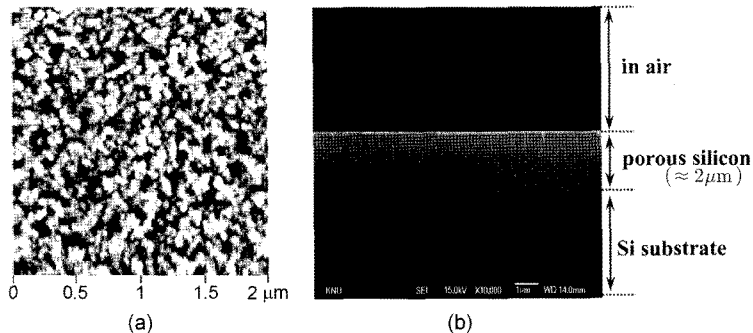


그림 4. 다공질규소의 표면과 단면의 모습
 Fig. 4. Surface and cross sectional images of porous silicon: (a) AFM image of surface, (b) SEM image of cross sectional.

3.2. MOPS 구조의 에탄올 감지 특성

다공질규소에 에탄올을 접촉시킬 때 나타나는 전기적 특성을 조사하기 위해 MOPS 구조에 흐르는 전류의 변화를 측정하였다.

Fig. 4는 규소 기판을 10% 불화 수소 용액 속에서 전류밀도 10 mA/cm², 양극산화시간 400s의 조건으로 제작한 다공질규소의 (a)표면과 (b)단면 모습이다. 그림에서와 같이 다공질규소층의 표면은 약 50 nm 내외의 크기를 갖는 무수한 결정체들이 존재하였으며, 다공질규소층의 두께는 약 2 μm 정도로 나타났다. 이것으로 보아 다공질규소층은 균일하게 형성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 5의 (a), (b), (c)는 모두 4 C/cm²의 전하밀도로 제작한 시료의 XRD 결과이다. 다공질규소층에 의한 회절봉우리는 P₁이고, 이 P₁ 봉우리는 전하밀도에 따라 약간씩 이동하는 것을 알 수 있었다. 회절봉우리 P₂는 다공질규소층과 규소기판 사이의 계면영역에 형성된 다공질규소층 보다 큰 결정체 때문에 나타난다^[11]. XRD 결과로부터 다공질규소는 다공성 물질임에도 불구하고 어느 정도의 결정성을 유지하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 MOPS 구조에 에탄올 기체를 60s 동안 접촉시켰을 때의 감지 전류 모습을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 에탄올 기체에 노출되는 동안 감지 전류가 크게 증가하였다. Fig. 6에서 에탄올 기체 접촉이 시작된 시각에서부터 감지 신호의 최대값까지 도달하는데 걸리는 응답시간은 0.78s, 에탄올 기체 접촉을 끊은 시각부터 기준상태로 돌아오는 회복시간은 4.13s로 나타났다. 이 응답시간과 회복시간은 짧을수록 센서의 동작특성이 우수한 것으로 평가되는데, 본 MOPS 구조의 응답특성은 센서의 기준^[12]을 만족하였다.

MOPS 구조의 에탄올 응답특성은 제작 조건에 따라

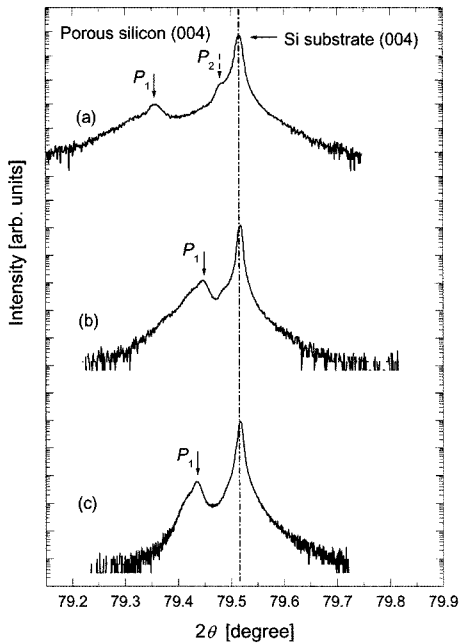


그림 5. 다공질규소의 XRD 측정 결과: (a) 전류밀도 20 mA/cm²로 200s 동안 제작, (b) 전류밀도 5 mA/cm²로 800s 동안 제작, (c) 전류밀도 10 mA/cm²로 400s 동안 제작
 Fig. 5. The XRD results of porous silicon. The porous silicon was prepared with a current density of (a) 20 mA/cm² for 200s, (b) 5 mA/cm² for 800s, and (c) 10 mA/cm² for 400s.

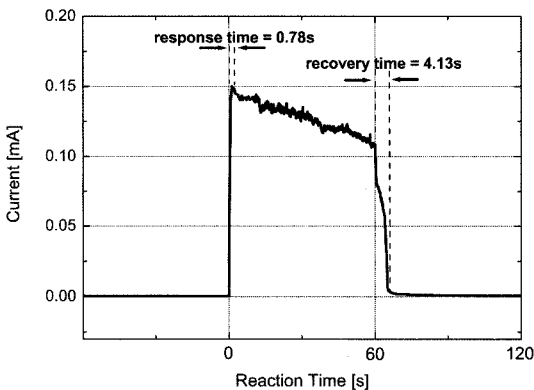


그림 6. MOPS 구조의 에탄올에 대한 응답 및 회복시간
 Fig. 6. Response and recovery time of the MOPS structure on the contact ethanol.

서 다소 차이가 있었으나 어느 경우나 회복시간이 응답시간보다 길게 나타났다. 이 같은 이유는 나노 구조를 갖는 다공질규소 표면에 에탄올이 흡착되기보다 흡

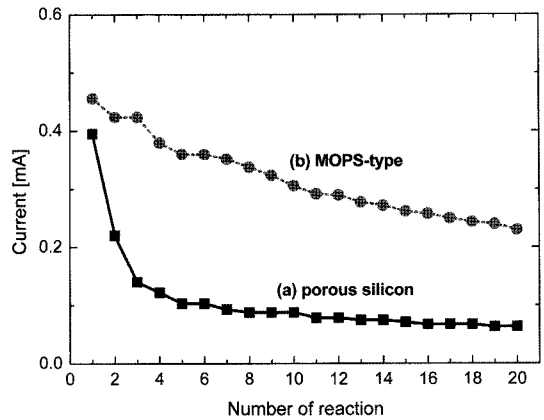


그림 7. 다공질규소와 MOPS 구조의 감지 특성: (a) 다공질규소, (b) MOPS 구조
 Fig. 7. Sensing characteristics of the porous silicon and the MOPS structure: (a) porous silicon, (b) MOPS structure.

착된 에탄올이 공기 중으로 흩어지기가 더 어렵기 때문으로 보인다.

Fig. 7은 MOPS 구조에 에탄올 기체를 60s 동안 접촉시키고, 이어 120s 동안 차단시키는 방식으로 20주기의 감지 특성을 조사한 것이다. Fig. 7(a)는 다공질규소 표면에 알루미늄을 증착시키지 않은 시료의 특성이고, Fig. 7(b)는 MOPS 구조의 특성이다. 그림에서와 같이 알루미늄을 증착시켰을 때 감지신호의 강도가 현저히 증가하였다. 그리고 연속감지 시 접촉횟수가 많아질수록 강도가 차츰 감소되었는데, MOPS 구조에서 감소폭이 훨씬 작았다. 이 결과로 보아 MOPS 구조에서는 에탄올에 대한 감지강도가 증가하고, 주기적인 접촉에도 감지강도의 감소폭이 크게 준다는 것을 알 수 있었다. 그러나 MOPS 구조에 에탄올을 접촉시킬 때 어떤 메커니즘에 의해 감지강도가 향상되는지에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

다공질규소 표면에 에탄올 기체를 접촉시켜 PL의 변화를 조사하고, MOPS 구조를 제작하여 에탄올과의 접촉시 나타나는 전기적 특성을 조사하였다.

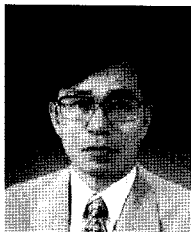
그 결과 다공질규소의 표면에 에탄올 기체를 접촉시키면 PL의 강도는 감소하였고, 접촉을 차단하면 본래의 강도로 회복되었다. 그리고 MOPS 구조에 에탄올을 접촉시킬 때 응답시간은 0.78s, 회복시간은 4.13s로 센서 기준을 만족하였다. 여러 조건으로 제작한 MOPS

구조의 에탄올 감지 특성은 어느 경우에도 회복시간이 응답시간보다 길게 나타났다.

다공질규소와 에탄올 기체와의 접촉으로 광학적, 전기적 특성이 변한다는 사실을 이용하여 센서로의 응용이 기대된다.

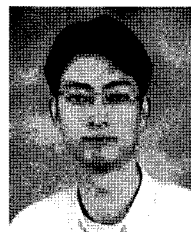
참고 문헌

- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, pp. 1046-1048, 1990.
- [2] G. D'Arrigo, S. Coffa, and C. Spinella, "Advanced micromachining processes formicro-opto-electromechanical components and devices", *Sensors and Actuators A*, vol. 99, pp. 112-118, 2002.
- [3] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse, "Formation and application of porous silicon", *Materials Science and Engineering R*, vol. 39, pp. 93-141, 2002.
- [4] C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, and L. Pavesi, "Multiparametric porous silicon sensors", *Sensors*, vol. 2, pp. 121-126, 2002.
- [5] J. M. Lauerhaas, G. M. Credo, J. L. Heinrich, and M. J. Sailor, "Reversible luminescence quenching of porous silicon by solvents", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 1911-1912, 1992.
- [6] K. Watanabe, "Organic vapor sensitivity in a porous silicon device", *The 8th International Conf. on Solid-state Sensors and Actuators*, pp. 890, 1995.
- [7] I. Ferreira, R. Igreja, E. Fortunato, and R. Martins, "Porous a.nc-Si:H films produced by HW-CVD as ethanol vapour detector and primary fuel cell", *Sensors and Actuators B*, vol. 103, pp. 344-349, 2004.
- [8] W. J. Salcedo, F. Javier, R. Fernandez, and J. C. Rubim, "Photoluminescence quenching effect on porous silicon films for gas sensors application", *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 60, pp. 1065-1070, 2004.
- [9] T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelínek, J. Jindřich, M. Lorenc, and J. Dian, "Mechanism of photoluminescence sensor response of porous silicon for organic species in gas and liquid phases", *Sensors and Actuators B*, vol. 100, pp. 246-249, 2004.
- [10] L. T. Canham, "Properties of porous silicon", *The Institution of Electrical Engineers*, London, United Kingdom, pp. 364-370, 1997.
- [11] 박대규, 이기원, 이수철, 홍사용, 김영유, 신현준, "다공질 규소층과 규소 기판의 계면 영역에 대한 연구", *Sae Mulli*, vol. 45, pp. 300-304. 2002.
- [12] 센서표준화위원회, "한국전자산업진흥회규격 EIAK GC-6220 가연성감지센서", 한국전자산업진흥회, 2000.



손 신 영

- 1979년 동아대학교 경영학과 졸업 (경영학학사)
- 1997년 건국대학교 산업대학원 전기공학과 졸업(공학석사)
- 2003년~현재 공주대학교 대학원 물리학과 박사과정
- 주관심분야 : 다공질규소를 이용한 태양 전지 개발



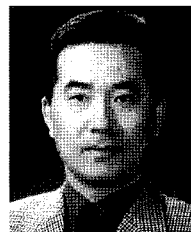
김 한 중

- 2003년 공주대학교 응용물리학과 졸업 (이학사)
- 2005년 공주대학교 대학원 물리학과 졸업 (이학석사)
- 2005년~현재 공주대학교 대학원 물리학과 박사과정
- 주관심분야 : 다공질규소를 이용한 센서 개발



이 기 원

- 1999년 공주대학교 물리학과 졸업(이학사)
- 2001년 공주대학교 대학원 물리학과 졸업 (이학석사)
- 2004년 공주대학교 대학원 물리학과 졸업 (이학박사)
- 2005년~현재 공주대학교 물리학과 교수
- 주관심분야 : 반도체내 운반자의 이동 특성



김 영 유

- 1976년 공주사범대학 물리교육과 졸업 (이학사)
- 1982년 충남대학교 교육대학원 졸업 (교육학석사)
- 1990년 충남대학교 대학원 졸업(이학박사)
- 1990년~현재 공주대학교 물리학과 교수
- 주관심분야 : 전착법에 의한 CdTe 박막 제작 및 물성, 다공질규소 물성 및 응용 전반