

에탄올과 메탄올에 대한 다공질 실리콘의 감지 특성

김형일, 강철구, 강문식, 진준형, 민남기
고려대학교

Characteristics of porous silicon for detection of ethanol and methanol

Kim hyung-il, Chul-Goo Kang, Moon Sik Kang, Joon Hyung Jin, Nam-Ki Min
Korea University

Abstract - 본 논문에서는 다공질 실리콘에 대한 에탄올과 메탄올 가스 감지 특성을 측정하고 전기 전도도의 변화를 고찰하였다.

우선, HF와 에탄올의 혼합 용액내에서 n-type의 웨이퍼에 일정 전압을 인가하여 다공질 실리콘을 형성한다. 다공질 실리콘은 수직인 방향으로 55~60 μ m 두께로 균일하게 형성되었다. 다공질 실리콘을 이용하여 소자를 제작하고 에탄올과 메탄올 가스를 주입하여 전류-전압 특성을 측정하였다.

기존의 다공질 실리콘 에탄올 센서와는 달리 turn-on 시 센서에 흐르는 전류가 빠른 시간내에 일정한 값으로 도달하였고 turn-off시에도 같은 결과를 보였다.

다공질 실리콘 표면에 흡착된 에탄올과 메탄올 가스는 전류의 흐름을 방해하는 surface charge를 스크린하여 전기 전도도를 증가시킨다. 또한 흡착된 가스가 dangling bonds를 passivation하여 전류를 증가시키는 것으로 생각된다.

기 위해 HF(48wt%)과 에탄올(95%)를 1:3으로 혼합한 용액내에서 인가 전압 10V, 20분 동안 양극산화반응을 하였다. 에탄올은 물의 표면 장력을 감소시켜, 발생하는 수소 기체의 크기를 작게 하고 수소 기체를 실리콘 표면에서 빨리 떨어져 나가게 하여 양극산화반응을 촉진시킨다. 그리고 형성되는 다공질 실리콘의 기공 안으로 HF 용액이 잘 침투하도록 한다.^{5),6)} 형성된 다공질 실리콘의 두께는 55~60 μ m로 균일하게 일정하였다. 그림 1과 같이, 실리콘 웨이퍼의 특정한 영역에 다공질 실리콘을 형성하기 위해 Pt/Ti 박막을 각각 4000Å, 200Å 증착하였다.

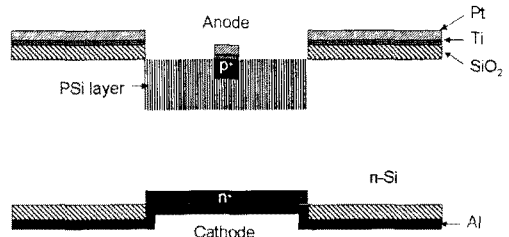


그림 1 제작된 소자의 단면도

1. 서 론

최근에는 다공질 실리콘의 가스 감지 특성이 밝혀짐에 따라, 이를 이용한 마이크로 센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다공질 실리콘은 순수 실리콘보다 보다 넓은 표면적을 가지고 있기 때문에 보다 민감한 감지를 할 수 있다. 이러한 특성은 화학 가스 센서, 바이오 센서, 광학 센서에 유용하게 쓰인다.¹⁾

일반적인 가스 센서는 다공질 실리콘에 대한 정전 용량, 전기 전도도의 변화를 이용하는 전기적 센서, 산소를 검출하기 위한 전기 화학적 센서, dielectric loss angle과 frequency 특성을 이용한 광학적 센서로 구분되는데 본 실험에서는 전기 전도도의 변화를 측정하였다.²⁾

환경 문제가 대두되면서 식물(starchy materials, sugar 등)을 원료로 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 발효에서 뿐만 아니라, 에탄올 발효에 있어서도 필수적이다.³⁾ 그리고 에탄올 센서는 혈중 에탄올 농도를 측정하기 위해 많이 쓰이고 있다.⁴⁾

본 논문에서는 양극산화반응으로 형성된 다공질 실리콘을 이용한 소자를 제작하여 에탄올과 메탄올의 감지에 대한 응답 특성과 각각의 농도에 따른 전류-전압 특성을 측정하였고, 감지 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 다공질 실리콘의 형성

본 논문에서는 n-type, (100), 비저항이 1~10 $\Omega \cdot$ cm인 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 그리고 RCA 표준 세정법에 의해서 세척한 다음, 다공질 실리콘을 형성하

2.2 실험 장치의 구성

대기압, 상온에서 N₂보다 월등히 우수한 불활성 가스인 Ar를 전달 가스로 사용하여 소자에 대한 외부 영향을 줄이고자 하였다. 또한 순수 에탄올과 메탄올이 이온화되지 않는 성질을 이용하여 알콜(에탄올, 메탄올) 용액을 만들고 Ar으로 bubbling 하여 가스를 생성하였다.

그림 2와 같이 첫 번째 플라스크에 있는 에탄올 또는 메탄올 순수 용액내에 Ar를 주입하여 가스를 생성한다. 생성된 가스는 두 번째 플라스크로 흡입되고 소자를 걸쳐 배기관으로 배출된다. 소자의 다공질 실리콘쪽을 (+)극, 웨이퍼의 뒷면을 (-)극으로 연결하여 입력 전압을 주었고 multimeter를 이용하여 소자를 통해 흐르는 전류를 측정하였다.

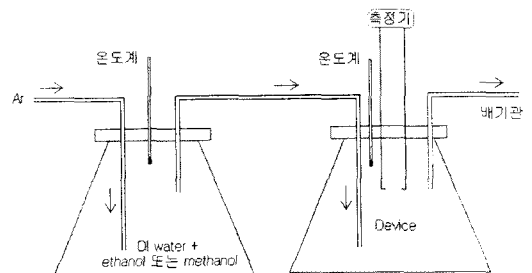


그림 2 실험 장치의 구성도

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험 결과

실험은 크게 3가지로 수행되었다. 우선 측정될 가스의 응답 시간 특성을 구하고, 일정한 가스 농도하에서의 입력 전압변화에 대한 전류 특성과 농도의 변화에 따른 전류의 변화를 측정하였다.

3.1.1 응답 시간 특성

센서가 장착된 측정 장치 내부의 잔류 가스 제거를 위해 Ar가스를 2분간 주입하였다. 안정화된 분위기에서 센서에 인가 전압을 20V로 고정 한 후 알콜(에탄올, 메탄올) 50%를 함유하는 Ar 전달 가스를 주입하여 측정을 수행하였다. 알콜이 함유된 희석 가스 주입후 전류 변화를 측정할 수 있었으며, 4분경과 후 비교적 안정적인 전류 증가 현상을 관찰할 수 있었다.

측정 가스를 제거하고 Ar만을 흘려주었을 때 소자에 흐르는 전류값은 점차 감소하다가 일정한 값을 나타내었다.

그림 3에서 에탄올과 메탄올 가스의 turn-on 시 전류는 2분 정도에 일정한 값으로 도달하였고, turn-off시 에탄올은 7분, 메탄올은 4분에 일정값으로 도달하였다. 기존의 다공질 실리콘 알콜 센서와는 달리 빠른 상승 시간과 하강 시간을 가진 응답 시간 특성을 얻었다.

그리고 계단 함수 모양의 응답 특성을 통해 보다 정확한 전류값을 얻을 수 있다.

가스 주입전의 전류값과 응답 시간에 대한 에탄올과 메탄올의 전류값을 비교해 보면, 에탄올에서 더 큰 폭으로 증가함을 알 수 있다. 이는 다공질 실리콘의 전기 전도도가 메탄올보다 에탄올에 민감하다는 것을 나타낸다. 상온에서 메탄올의 점성도는 $0.544(\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2})$ 이고 에탄올은 두 배가 큰 1.074이다. 에탄올의 점성도가 메탄올 보다 크기 때문에 에탄올 분자가 기공에 흡착되어 붙어있는 정도가 크다. 따라서 에탄올이 메탄올보다 전기 전도도를 크게 증가시킨다고 판단된다.

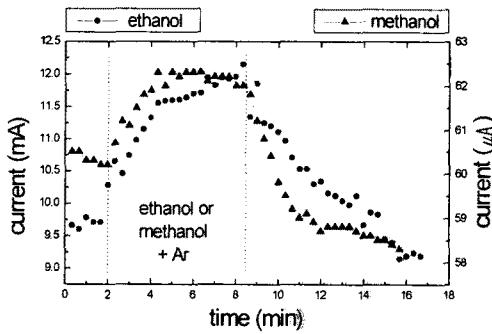


그림 3 응답 시간 곡선

3.1.2 입력 전압에 대한 전류 특성

알콜 50%를 함유하는 Ar 전달 가스를 주입하고 입력 전압을 0V에서 25V까지 증가시켰다.

그림 4에서 입력 전압이 증가함에 따라, 소자에 흐르는 전류값이 지수함수로 증가함을 알 수 있다. 이때 앞에서 말한 바와 같이, 메탄올보다 에탄올일 때 측정된 값이 크다는 것을 확인할 수 있다.

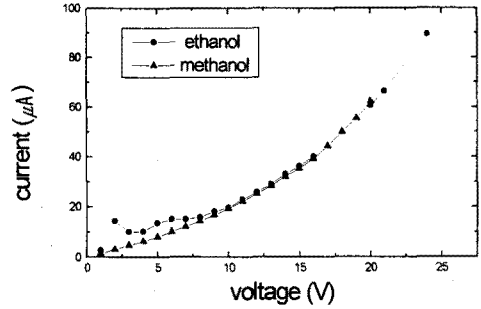


그림 4 입력 전압변화에 따른 에탄올과 메탄올의 전류곡선

3.1.3 농도에 따른 전류 특성

입력 전압 20V를 인가한 후, 알콜 : 순수 비로써 각각 5%부터 60%까지 농도를 변화시켜 Ar과 함께 흘려주었을 때 소자에 흐르는 전류를 측정하였다. 그림 5에서 측정 가스의 농도가 증가할수록 지수 함수로 전류값이 증가함을 알 수 있다.

에탄올이 메탄올보다 다공질 실리콘의 전기 전도도에 큰 영향을 준다는 것을 확인할 수 있다.

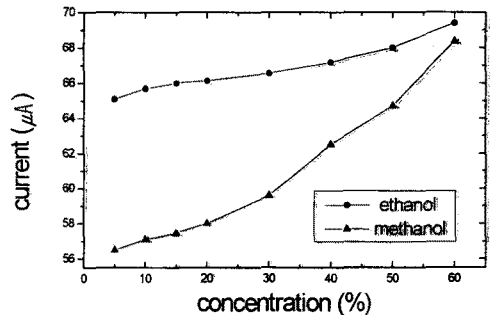


그림 5 에탄올과 메탄올의 농도변화에 따른 전류곡선

3.2. 감지 메커니즘

현재까지 정확히 정립된 이론은 없지만 기존에 나와 있는 메커니즘으로 설명하고자 한다.

Stievenard *et al.*^[7]에 의하면, 그림 6과 같이 다공질 실리콘에서 전하는 얇게 생긴 산화막과 interface states에 막히게 되어 공핍층이 생기게 되고 센서에 전압이 인가될 때 캐리어는 $d-2w$ 부분을 통과하게 된다.

여기에 에탄올이 가해지면 기공에 가스가 들어가게 되고 흡착된 가스는 electric dipole moment를 수반한다. polar vapor는 기공에서 부분적으로 양극과 음극이 나누어지려는 charge separation 성질이 있다. 에탄올과 메탄올의 산소는 비공유 전자쌍을 가지므로 분자내에서 부분적으로 negative를 띄우며, 이 원자로 인해 주변에 결합된 수소들은 부분적으로 positive를 띄게 된다. 이것을 electric dipole moment라 한다.^[6]

이런 과정을 통해 전류의 흐름을 방해하는 surface charge를 스크린하여 w 를 감소시키고 캐리어가 통과하는 $d-2w$ 를 넓힌다.

또한, 흡착된 가스는 산화하여 전류의 흐름을 방해하는 dangling bonds를 막음으로써 w 를 감소시키고 캐

리어가 통과하는 $d-2w$ 를 넓혀 전기 전도도를 증가시킨다. 즉, dangling bonds와 다공질 실리콘의 기공에 흡착된 극성 분자사이에 화학적인 반응이 일어난다. 이것을 통해 sensor의 전기 전도도는 dangling bonds passivation에 의해 향상되어진다.

에탄올의 농도가 증가하면 스크린 효과가 커지므로 다공질 실리콘을 통해 흐르는 전류는 증가하게 된다. 반대로 에탄올의 농도가 낮으면 흐르는 전류도 작아지게 된다.

상기에서 설명한 메카니즘을 통해 측정할 수 있는 가스로는 에탄올, 메탄올, 습기(moisture), 암모니아, 질산 등이 있으며 dipolar moment를 가지고 있지 않은 가스인 질소, 헬륨, 메탄, 아세틸렌은 이런 방법으로는 전류의 변화를 측정하기 어렵다.

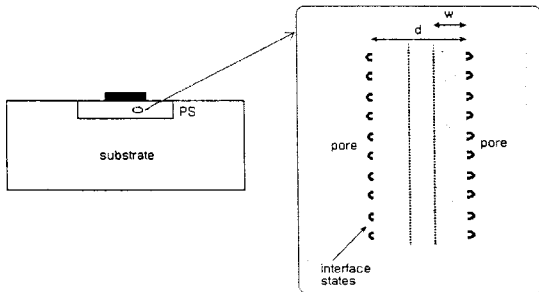


그림 6 다공질 실리콘의 기공에 대한 세부 구조

4. 결 론

본 논문에서는 양극산화반응으로 형성된 다공질 실리콘에서의 에탄올과 메탄올 감지 특성을 측정하였다.

에탄올과 메탄올은 다공질 실리콘에 흡착하여 캐리어 이동을 방해하는 surface charge를 스크린하거나 dangling bonds를 passivation하여 전기 전도도를 증가시킨다. 메탄올보다 에탄올에서 보다 큰 전기 전도도의 증가를 보였다. 이는 점성도가 큰 에탄올의 물성으로 인한 것이라 판단된다.

에탄올과 메탄올 응답 시간 특성은 매우 빠르게 거의 정확한 값을 나타냈다. 특히, 응답 시간 곡선이 스텝 함수 모양을 가지므로 보다 정확한 값을 측정할 수 있다.

향후, substrate의 영향을 줄이고 반응 응답 시간을 향상시키기 위해 이방성 에칭을 통한 다이어프램의 제작이 필요할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (과제번호 : 1999-2-307-001-3) 지원으로 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] P. G. Han H. Wong, M. C. Poon, N. Wang, "Porous polycrystalline silicon conductivity sensor," J. Vac. Sci. Technol. A 17, 1999.
- [2] J. Gao, Ting Gao, and M. J. Sailor, "Porous-silicon vapor sensor based on laser interferometry," Appl. Phys. Lett. 77, 2000.
- [3] 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, pp126-130, 1995.

[4] Y. C. Bow, W. M. Kwok, and M. C. Poon, "Porous silicon ethanol vapor sensor," IEEE Hong Kong, pp.13-16, 1999.

[5] W. S. Jeong, "Micromachined Porous Silicon Gas Sensors," Korea Univ., 1998.

[6] Nam-Ki Min, and Chul-Goo Kang, "Optical switching phenomena in p-PSi-n diodes," J. Korean Phys. Soc., 2000.

[7] D. Stivenard, and D. Deresmes, "Are electrical properties of an aluminum-porous silicon junction governed by dangling bonds?," Appl. Phys. Lett. 67, 1995.