

## 유기 가스 검지를 위한 다공질 실리콘층의 전기 저항 의존성

### Dependence of Electrical Resistance in Porous Silicon Layer for Detecting Organic Vapors

박광열, 김성진, 이상훈, 최복길\*

(Kwang-Yeol Park, Seong-Jeen Kim, Sang-Hoon Lee, Bok-Gil Choi)

#### Abstract

In this work, porous silicon(PS) layer is used as a sensing material to detect organic gases. To do this, PS sensors with membrane structure are fabricated. The sensors were made by applying the technologies of membrane formation by anisotropic etching of silicon, and PS layer formation by anodization in HF solution. From fabricated sensors, current-voltage (I-V) curves were measured against ethanol (called alcohol), methanol and acetone gases evaporated from 0.1 to 0.5% solution concentrations at 36°C. As the result, all curves showed rectifying behavior due to a diode structure between Si and PS, and the conductance of sensor devices increased largely with the organic solution concentration at high voltage of 5V.

**Key Words** : porous silicon, resistance-type, organic vapor, sensor, membrane

#### 1. 서 론<sup>1)</sup>

다공질 실리콘(porous silicon: PS)으로부터 발광 현상[1]이 발견된 이후, 실리콘이 광학 재료로도 이용될 수 있음을 보여주었으며, 이것은 새로운 실리콘 발광 다이오드의 개발에 많은 흥미를 유발시켰다. 그 외에도 다공질 실리콘은 제조 기술공정에서 전자 재료 또는 회생층[2]으로도 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 화학센서에서 더욱더 중요한 감

지재료로 주목받게 되었다. 최근에 유효 표면적이 큰 점을 이용한 다공질 실리콘 층의 감지 특성에 관한 논문들[3-6]이 발표되었다. 대부분은 화학 가스의 존재에 따른 다공질 실리콘 층의 전기적 특성(저항 혹은 정전용량) 변화량을 모니터링하는 방법에 관한 내용이다. 특히 다공질 실리콘 층은 쌍극자 모멘트가 큰 유기 가스에 높은 감도를 보이는 것으로 알려져 왔다. 이 특성을 적용한 가스 센서 기술 분야의 최초의 시도는 습도 센서[3]였다. 초기에 제안된 습도센서에 관한 연구는 0~100% 농도의 수증기에 노출시켜 다공질 실리콘 층의 정전용량 변화를 조사했다. 이 논문에서 보고된 정전용량 변화량은 440%의 큰 증가량을 보여 주었다. 그런데 대부분의 가스센서들은 10~100ppm 단위의 매우 낮은 농도의 측정을 필요로 하고 있어, 저농도를 측정할 수 있는 센서의 개발이 요구되고 있다.

일반적으로 다공질 실리콘 표면에서 가스 흡착

경남대학교 전기전자공학부  
(경남 마산시 월영동 449번지)

Fax: 055-249-2839

E-mail: sjk1216@kyungnam.ac.kr

\* 공주대학교 정보통신공학부

에 의한 전기적 특성의 변화는 감지막의 유전율에 영향을 끼치는 정전용량형과 전기전도도의 변화를 수반하는 저항형으로 구분된다. 본 논문에서 제안된 센서는 저항형으로 산화하지 않은 멤브레인 다공질 실리콘 층에 낮은 농도의 다양한 유기 증기들을 측정하고자 한다.

다공질 실리콘층은 메탄올, 아세톤, 에탄올에 높은 반응을 보이는 반면에 산화된 다공질 실리콘층은 에탄올에서만 높은 반응을 보이는 것으로 알려져왔다[7]. 센서의 성능은 감도, 선택도, 소비 전력 등으로 평가되며 대부분의 화학 센서는 감도를 높이기 위해서 히터를 사용하고 있다. 그러나 하나의 칩속에 신호처리회로를 내장하면 히터로부터 온도의 영향을 받게 되므로 열을 차단하기 위한 방안이 필요한데, 여기에 멤브레인 구조가 적합할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 감지층으로 다공질 실리콘 층을 이용한 센서를 제작하고, 여기에 열 차단을 위한 멤브레인 구조를 적용하여 낮은 농도의 유기가스를 검지하는 센서의 특성을 평가하고자 한다.

## 2. 샘플 제조와 측정

다공질 실리콘층의 도핑 의존도 때문에, 많은 도핑농도를 가지면서 양쪽으로 연마된 저항률 0.1 Ωcm의 p-형 (100) 4-인치 실리콘 웨이퍼를 멤브레인 구조의 다공질 실리콘층을 형성하기 위해서 사용했다. 또한 본 연구에서 다공질 실리콘 층의 형성을 마지막 단계에서 수행함으로써 다공질 실리콘 층위에 다른 축적물이 없도록 진행하였다. 먼저 실리콘 기판 위에  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ 의 p-epi 층을 1120°C에서 20μm의 두께로 웨이퍼 위에 성장시켰다. 그 후 n<sup>+</sup>층을 이온 주입으로 형성했고 질소 분위기 속에서 1000°C에서 12시간동안 어닐링 했다. 공정 후 기판의 앞쪽 표면은 p와 n<sup>+</sup>로 구분된다. 다음은 멤브레인 구조를 형성하기 위해 뒷면을 습식 에칭했고, 에칭하는 동안 마스크 막으로 사용하기 위해 0.6μm 두께의 열산화막을 성장시켰다. 멤브레인 구조를 형성하기 위한 이방성 에칭은 14시간 동안 85°C의 TMAH 20% 용액으로 에칭했다. TMAH(tetramethyl ammonium hydroxide) 용액은 알카리 금속으로부터 오염을 제공할 수 있는 수산화칼륨(KOH) 용액과 인체에 유해한 EDP(ethylene diamine pyrocatechol)용액을 대신하여 자주 쓰인다. 뒷면 에칭후 멤브레인 두께는 약 90μm 였으며, 멤브레인 구조는 여전히 충분한 기계

적 강도를 가졌다. 잔류 산화막을 제거한 후 웨이퍼의 양쪽면을 보호하기 위해서 750°C에서 0.4μm의 질화막을 LPCVD(low pressure chemical vapor deposition)로 성장시켰다. 그리고 웨이퍼 앞면에 콘택 홀을 형성하고 알루미늄에 의한 금속 공정을 완료한 후에 양성 포토레지스터를 덮고 마지막으로 다공질 실리콘층을 표1의 조건으로 형성하였다. 양성 포토레지스터는 다공질 실리콘을 형성하기 위해 불화수소용액에서 양극산화하는 동안에 마스크막으로 사용되었다.

표 1. 다공질 실리콘층 제작을 위한 양극산화 조건

Table 1. Anodization conditions for formation of PS layer

Parameters	Conditions
Substrate	0.1 Ωcm, (100) p-type 4-inch Si wafer
HF concentration	25%
Current density	120mA/cm <sup>2</sup>
Anodization time	2 min

그림 1은 본 시료의 구조에 대한 단면도를 보여주고 있다. 본 실험에서는 웨이퍼당 25(5x5)의 샘플을 제작하였으며 4장의 웨이퍼가 사용되었다. 센서의 면적은 약 3.5 x 3.5mm이다. 그림 2는 와이어 본딩까지 마친 완성된 센서의 사진이다. 가능한 효과적으로 전기 전도도의 변화를 얻기 위해 빗살 무늬형 전극으로 패터닝하였다.

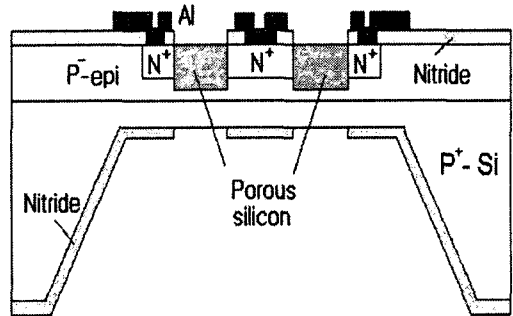


그림 1. 소자 구조의 단면도  
Fig. 1. Schematic structure of the device

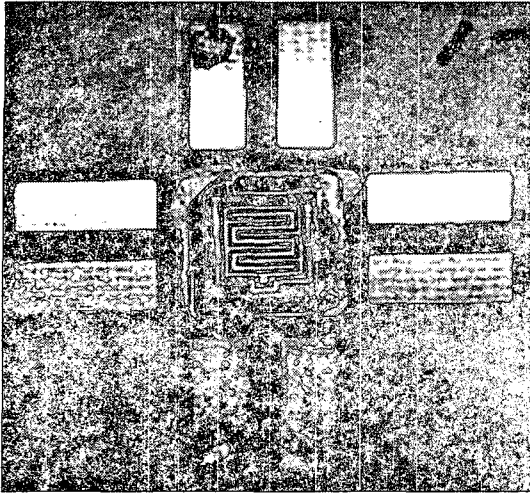


그림 2. 제작된 센서의 사진  
Fig. 2. Photography of a fabricated sensor

센서의 전기적 특성을 평가하기 위해 HP-4145B와 유사한 반도체 분석기를 이용하여 센서의 전류-전압(I-V) 곡선을 측정하였다. 이 실험에서 유기 가스는 유기 용액을 순수한 물에 혼합하여 0.1~0.5% 농도로 희석된 용액으로부터 증발시키는 방법으로 얻었다. 대상 가스는 매우 휘발성이 강하고 쌍극자 모멘트가 큰 유기물인 에탄올(알코올이라 함), 메탄올, 아세톤에 대해 이루어졌으며, 증발된 가스에 대해 센서들의 감도와 선택도를 실험했다. 소자들은 유기 가스에 노출시키기 전에 질소 가스로 세척 및 건조시켰으며, 증류수에 의해 희석된 유기 용액을 36℃로 가열한 상태에서 증발되는 가스를 이용하여 측정하였다. 일반적으로 음주 운전 관련 교통 단속은 혈액 속의 알코올 농도로 정의되고 음주 위반은 혈액속의 알코올 농도 0.05% 초과시 시작된다. 이 샘플은 과전류로부터 샘플을 보호하기 위하여 1kΩ의 저항에 직렬로 연결했다. 이 실험에서 샘플들의 전류-전압 특성은 0에서 5V의 바이어스에 대해 측정되었다.

### 3. 결과 및 논의

다공질 실리콘층의 다공성, 두께, 다공 직경, 마이크로구조등과 같은 특성들은 양극 산화 조건에 크게 의존한다. 주어진 데이터는 원하지 않는 용액 반응이 없도록 어두운 온도실에서 양극 산화한 웨이퍼를 통해서 얻어졌다.

우리는 SEM으로 다공질 실리콘 층의 표면을 검사했다. 그림 3은 다공질 실리콘 층을 찍은

SEM 사진이다. 그림 3-(a)는 웨이퍼 표면에 수직하게 찍은 사진으로 다공의 직경이 평균적으로 30 - 40nm의 균일한 분포를 보였으며, 그림 3-(b)는 약 3μm의 수직 방향으로 실린더형으로 형성된 다공질 실리콘층을 확인할 수 있었다. 다공질 실리콘층은 표 1에서 언급한 바와 같이 2분 동안 120mA/cm<sup>2</sup>의 직류 전류하에서 만들어 졌다.

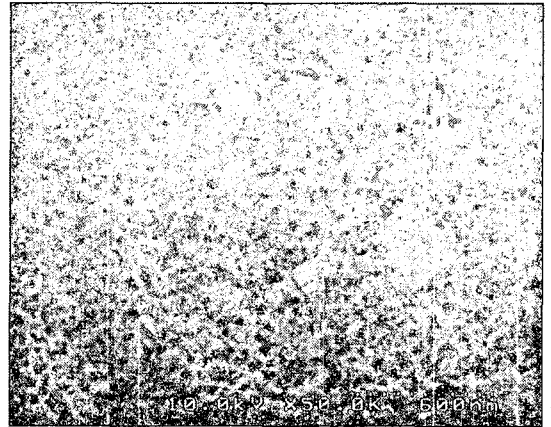


그림 3-a. 다공질 실리콘의 표면 사진  
Fig. 3-a a SEM image for porous silicon surface

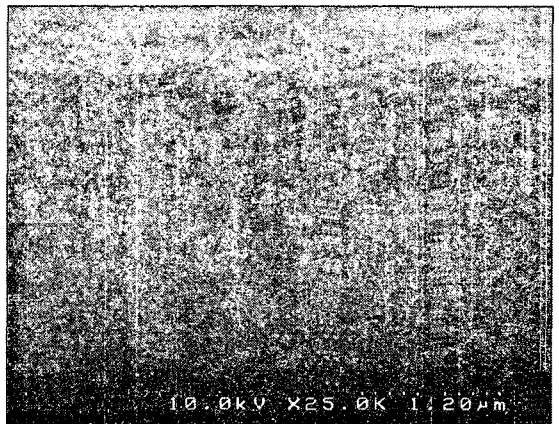


그림 3-b. 다공질 실리콘의 단면 사진  
Fig. 3-b a SEM image for the cross section of porous silicon layer

제작된 센서는 유기 가스에 대해 평가하였다. 대상 가스는 쌍극자 모멘트를 갖는 에탄올, 메탄올 및 아세톤에 대해 수행하였다. 그림 4는 에탄올에 대해 0에서 5V의 바이어스하에서 전류-전압 곡선을 측정한 결과이다.

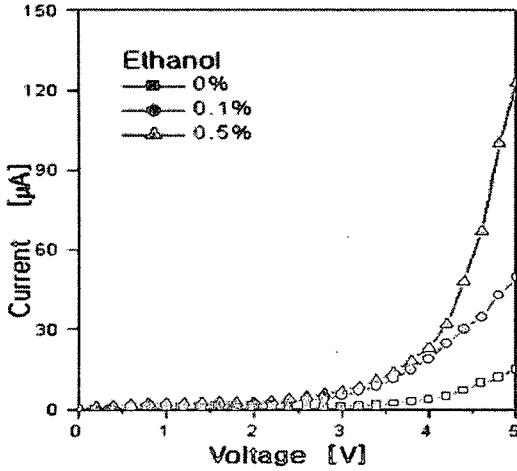


그림 4. 에탄올 전류-전압 곡선  
Fig. 4. I-V curves measured from ethanol

이 실험은 상온에서 측정되었고 가능한한 알코올 휘발량을 일정하게 조절하기 위해서 질소 가스를 36°C 로 유지된 순수한 물을 거쳐서 주입했다. 이 상태에서 샘플들의 표면의 습도 관계는 항상 90% 이상으로 유지되므로 샘플들의 전도도에는 습도의 효과도 추가된다. 한편 I-V 곡선은 비선형으로 정류특성이 관측되고 있다. 즉, 저 전압에서는 전류의 증가가 작게 나타나고 있는 반면에 고전압에서는 전류 증가율이 급격히 증가하는 현상을 관측할 수 있었다. 5V 전압에서는 에탄올의 농도에 따라 전류는 15~125 $\mu$ A로 증가하였다. 이 결과에서 샘플들이 높은 전압에서 0.1%이하의 낮은 농도를 검출하기 위한 충분한 감도를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

우리는 에탄올에서 실행했던 같은 방법으로 메탄올과 아세톤에 대해서도 전류-전압 특성을 측정하였다. 그결과, 그림 5는 메탄올에 대한 것이며, 그림 6은 아세톤에 대한 결과이다. 그들 역시 에탄올과 같은 전류 응답을 보여주고 있다. 특히 메탄올보다 아세톤에서 더 큰 전도도가 관측된 이유는 아세톤이 상대적으로 큰 쌍극자 모멘트와 높은 증기압을 갖기 때문에, 동일 온도에서도 휘발 가스의 농도가 높아서 나타나는 결과로 추측된다.

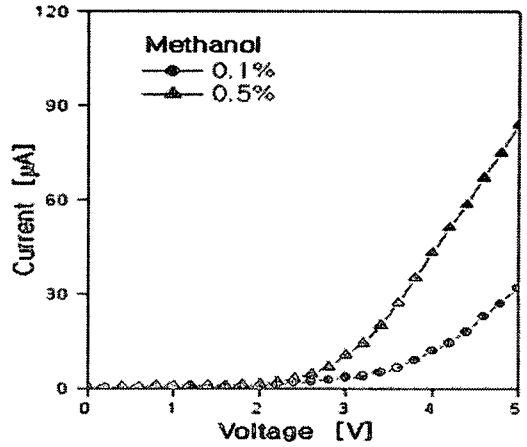


그림 5. 메탄올 전류-전압 곡선  
Fig. 5. I-V curves measured from methanol

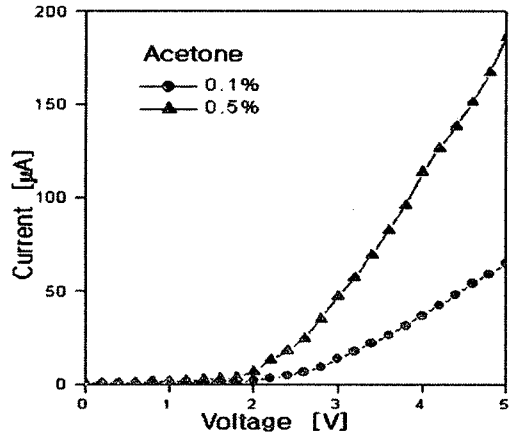


그림 6. 아세톤 전류-전압 곡선  
Fig. 6. I-V curves measured from acetone

특별히 본 소자의 정류 특성은 Si 와 다공질 실리콘 사이의 다이오드 구조로부터 야기된 것으로 추측할 수 있다. 모든 I-V 특성으로부터 우리는 문턱전압(built-in potential)이 2내지 3V 근처에서 형성됨을 발견할 수 있고 유기 가스의 농도가 증가할수록, 그리고 쌍극자 모멘트가 큰 아세톤으로부터 문턱전압이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 쌍극자 모멘트가 전도도에 영향을 미칠수 있다는 사실은 전부터 보고되어왔다[7]. 그러나 이 전도도에 작용하는 물리적 요인이 단지 쌍극자 모멘트 만은

아니다. 왜냐하면 쌍극자 모멘트가 매우 큰 수증기는 본 측정결과에 거의 영향을 끼치지 않기 때문이다. 그래서 우리는 다공질 실리콘층으로부터 전도도 상승의 부수적인 이유로 분자들의 흡착을 고려해야 한다. 비록 메탄올이 에탄올 보다 전류 응답에 있어서 높은 물리적 양을 갖을지라도 낮은 결과를 보이는 이유는 물리적 흡착의 차이 때문이다. 일반적으로 에탄올은 실리콘 웨이퍼에 잘 침투한다고 알려져 있다. 그래서 종종 실리콘 웨이퍼들이 수용액에서 다루어질 때 화학 반응을 돕기 위해서 사용되어 졌다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 다공질 실리콘 층으로부터 가스의 흡착에 의한 전도특성의 변화를 통하여 유기가스의 감지를 측정하였다.

제조된 샘플들로부터 전류-전압(I-V) 곡선은 에탄올, 메탄올, 아세톤 0.1~0.5% 농도의 용액에서 증발된 가스에 대하여 0~5V에서 측정하였다. I-V 특성곡선은 정류특성을 보였으며, 이것은 Si와 다공질 실리콘 사이의 다이오드 구조에서 유래된 것으로 추측되어 진다. I-V 특성에서 문턱전압은 2내지 3V 근처로 정해졌으며, 가스 농도의 증가는 전도도의 증가와 함께 문턱전압을 낮추는 작용을 하였다. 이 연구에서, 센서들의 전도도의 감도는 높은 전압(5V)에서 크게 상승했다.

다공질 실리콘 층은 화학 센서 개발에 요구되어지는 많은 장점을 가지고 있다. 여기에는 다공질 실리콘층이 표준 실리콘 웨이퍼 공정을 이용하여 제조할 수 있다는 점이 포함될 것이다.

#### 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] W. Lang, et. al., "Porous silicon: a novel material for microsystems", Sensors and Actuators, Vol. A-51, p.31, 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, et. al., "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] Watanabe K, Okada T, Choe I, and Sato Y, "Organic vapor sensitivity in a porous silicon device", Sensors & Actuators, Vol. B-33, p. 194, 1996
- [6] T. Taliercio, et. al. "Porous silicon membranes for gas-sensor applications", Sensors and Actuators, Vol. A46-47, p. 43, 1995
- [7] I. Schechter, et. al., "Gas sensing properties of porous silicon", Anal. Chem., Vol. 67, p. 3727, 1995