

# 전기화학적 처리에 의한 다공질 실리콘 산화막의 형성과 감습 특성

論 文  
45~1~14

## Formation and Humidity-Sensing Properties of Porous Silicon Oxide Films by the Electrochemical Treatment

崔福吉\*·閔南基\*\*·柳志濤\*\*\*·成英權<sup>§</sup>  
(Bok-Gil Choi · Nam-Ki Min · Ji-Ho Ryoo · Yung-Kwon Sung)

**Abstract** - The formation properties and oxidation mechanism of electrochemically oxidized porous silicon(OPS) films have been studied. To examine the humidity-sensitive properties of OPS films, surface-type and bulk-type humidity sensors were fabricated. The oxidized thickness of porous silicon layer(PSL) increases with the charge supplied during electrochemical oxidation and current density. The anodic oxidation stops when a continuous oxide at the bottom of PSL is formed. The humidity sensor shows high sensitivity at high relative humidity in low temperature. The sensitivity and linearity can be improved by optimizing a porosity of PSL.

**Key Words** : Porous Silicon Layer, Electrochemically Oxidized Porous Silicon Films, Humidity Sensor

### 1. 서 론

HF 용액내에서 양극반응에 의해 형성되는 다공질 실리콘층(PSL)은 SOI와 FIPOS와 같은 전자소자의 절연분리기술[1,2]로서 사용되어 왔으며 최근에 다공질 실리콘에서 가시광 방출현상이 관찰됨으로써 실리콘 광소자의 실현이 전망된다[3]. 또한 다공질 실리콘의 화학적 활성화와 다공성에 의해 실리콘 소자기술에서 활용이 가능한 기능성 박막과 미세구조의 제조가 기대된다[4].

화학센서의 일종인 습도센서는 가전기기, 과학계측, 생산공정에서 습도를 정밀하게 측정하여 제어하는데 사용되고 있으며 고체 전해질, 세라믹, 유기 고분자 등을 감습재료로 한 벌크형, 후막 및 박막형 센서가 제조되고 있다[5,6]. 그런데 기존의 개발된 습도센서용 물질을 사용하여 반도체 집적센서를 제작하기 위해서는 감지막의 제조과정이 신호처리 회로나 반도체소자 특성에 영향을 주지 않으면서 사진식각공정에서 사용되는 화학물질에 저항성이 있어야 하며 감지막이 산화막 혹은 보호막과 친화하는 성질이 있는 것이 요구되는 등 많은 제약이 있다[7]. 한편 다공질 실리콘 산화막(OPS)[8]은 다공성과 실리콘 산화막의 수화특성에 의해 양호한 감도와 응답특성을 갖는 감습특성을 나타낼 것으로 보여지며 기존의 planar 기술을 사용하여 감지막을 형성하는데 있어 제조공정상 제약이 없으므로 유망한 집적센서용 습도 감지막이 될 것으로 보여진다.

본 연구에서는 PSL을 전기화학적으로 산화시켜 다공질 실리콘 양극산화막의 형성특성을 조사하고 형성된 다공질 실리콘

양극산화막의 제조조건에 따른 습도에 대한 전기전도 및 유전 특성을 검토함으로써 습도센서의 제작을 위한 감지막으로 요구되는 감도, 재현성, 응답특성 등을 고찰하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 시료의 제작

시료의 제작을 위해 저항율이 1-10Ω·cm인 (100) P형 단결정 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 실리콘 기판의 양극 반응에 앞서 웨이퍼를 세척한 다음 양극 반응 과정에서 균일한 양극 전류 분포를 얻기 위해 기판 뒷면에 진공중착장치를 이용하여 두께 2000Å의 Al을 퇴적하고 450℃, N<sub>2</sub> 분위기에서 30분간 열처리하여 오믹 접촉을 만들었다. 그림 1의 two-cell 양극 반응 장치를 이용하여 49wt% HF:ethanol = 1:1인 전해액내에서 전원 공급 장치(HP 6655A)로부터 양극 반응이 일어나게 되는 실리콘 양극과 백금 음극을 통해 일정 전류를 흘리며 실리콘 기판을 양극 반응시켜 PSL을 형성하였다. 양극 반응 과정에서 발생하는 거품이 기판 표면에 고착하여 양극 반응이 불균일하게 되는 것을 방지하기 위해 초음파 발생기를 사용하였다. 형성된 PSL 내에 잔류하는 HF를 제거하기 위해 D.I. water로 10분 동안 세척하였다[9]. 다공질 실리콘 양극산화막은 동일한 양극 반응 장치를 사용하여 0.1M KNO<sub>3</sub> 용액내에서 정전류 또는 정전압 조건으로 PSL을 전기화학적으로 산화시켜 형성하였다.

다공질 실리콘 양극산화막의 감습특성을 조사하기 위해 surface-type 및 bulk-type의 습도센서를 제작하였다. 시료 상부에 금속 마스크를 통해 2000Å의 Au를 스퍼터링 하여 각 전극이 폭 0.2mm, 길이 0.6mm의 digit를 갖고 길이 1.8mm이며 전극간 거리가 0.2mm인 interdigitated comblike 전극을 형성함으로써 surface-type의 센서를 제작하였다. 또한 수분의 통기가 가능하도록 100Å의 Pt를 스퍼터링 하여 1.8×1.8mm<sup>2</sup>의 패턴을 형성한 위에 추가로 2000Å의 Au를 스퍼터링 하여 간격

\* 正 會 員 : 公州大 工大 電氣工學科 助教授 · 工博

\*\* 正 會 員 : 高麗大 自然科學大 制御計測工學科 教授 · 工博

\*\*\* 正 會 員 : 高麗大 大學院 電氣工學科 碩士課程

§ 正 會 員 : 高麗大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1995年 7月 24日

1次 修正 : 1995年 8月 26日

2次 修正 : 1995年 11月 30日

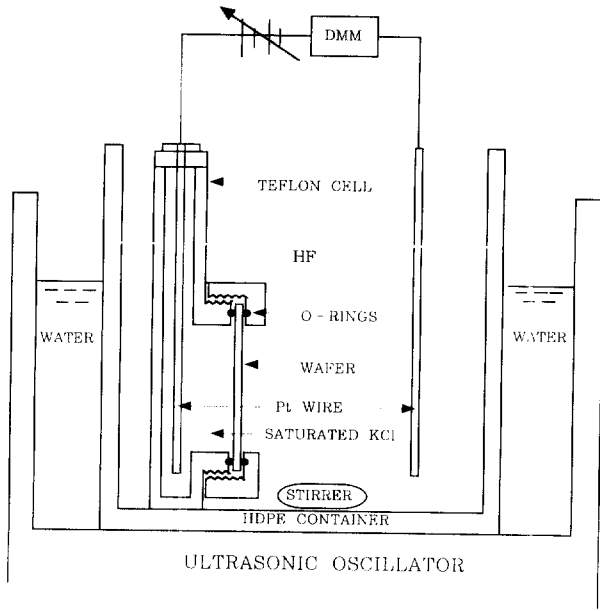


그림 1 PSL의 형성과 양극산화를 위해 사용된 양극반응장치의 개략도  
 Fig. 1 Schematic of equipment setup used to form PSL and to anodically oxidize PSL

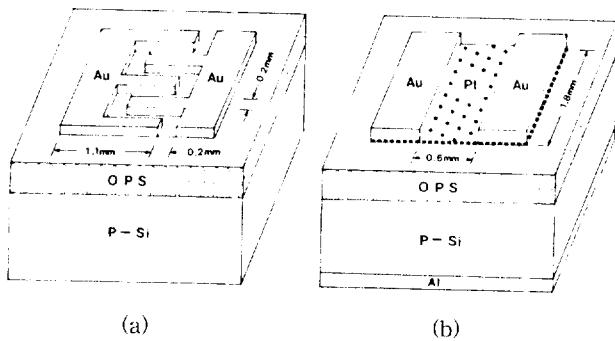


그림 2 OPS 습도센서의 구조 : (a) 표면형, (b) 벌크형  
 Fig. 2 Schematic views of OPS humidity sensors :  
 (a) surface-type, (b) bulk-type

0.6mm, 폭 0.6mm, 길이 1.8mm의 평행 전극을 형성함으로써 MOS 구조를 갖는 bulk-type의 센서를 제작하였다. 제조된 습도센서의 조립을 위해 3×3mm<sup>2</sup>의 die로 잘라 TO-5 header 위에 silver paste를 사용하여 부착한 후 Al wire로 bonding 하여 전기적 접촉을 만들었다. 그림 2는 제조된 습도센서의 도식적 구조를 보여준다.

2.2 측정 및 분석

PSL의 두께는 양극 반응된 부분을 NaOH 희석 용액을 이용하여 제거한 다음 α-step을 이용하여 측정하였으며 SEM (Cambridge Stereoscan240)을 이용하여 PSL의 단면 조직을 관찰하였다. PSL의 다공도(porosity)는 PSL의 총 부피에 대한 세공(micropore)의 부피와의 비로 양극반응 전후의 시편 질량을 측정하여 산출하였다[10]. 다공질 실리콘의 양극 산화 기구

를 고찰하기 위해 FT-IR spectrometer(Digilab FTS-40)와 SIMS (Cameca IMS-4F)를 사용하여 적외선 흡수 스펙트럼과 실리콘 산화물의 깊이에 따른 분포를 측정하였다. gas-handling system을 구성하여 다공질 실리콘 양극산화막의 감습특성을 측정하였다. 이때 carrier gas로 N<sub>2</sub>를 사용하고 flow rate를 1l/min으로 하였으며 silicagel을 통한 dry N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O bubbling을 통한 wet N<sub>2</sub>의 혼합비를 조절하여 습도를 변화시켰다. 센서의 응답특성을 측정하는 경우 가스 통로의 잔류 가스에 의한 과도현상을 줄이기 위해 sample chamber에 가스를 흘리기 전에 배기과정을 통해 안정된 습도상태를 만들었다. surface-type 습도센서의 미소 전류와 bulk-type 습도센서의 정전 용량은 electrometer(Keithley 610C)와 digital LCR meter(HP 4262A)를 사용하여 정상상태에 가까운 값을 구하기 위해 습도를 변화시킨 다음 3분후의 값을 측정하였다. 각종 포화염 용액이 만드는 상대습도[11]로부터 사용하는 hygrometer (Vaisala HM34)의 지시치를 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PSL의 전기화학적 산화특성

3.1.1 다공질 양극산화막의 형성

그림 3은 양극전류밀도를 1mA/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 하여 PSL을 양극산화시킨 경우 양극반응시간에 따른 양극전압의 변화를 나타낸다. 양극반응시간이 경과함에 따라 양극전압이 서서히 증가하여 공급된 전하량이 어떤 임계값을 넘어서게 되면 급속

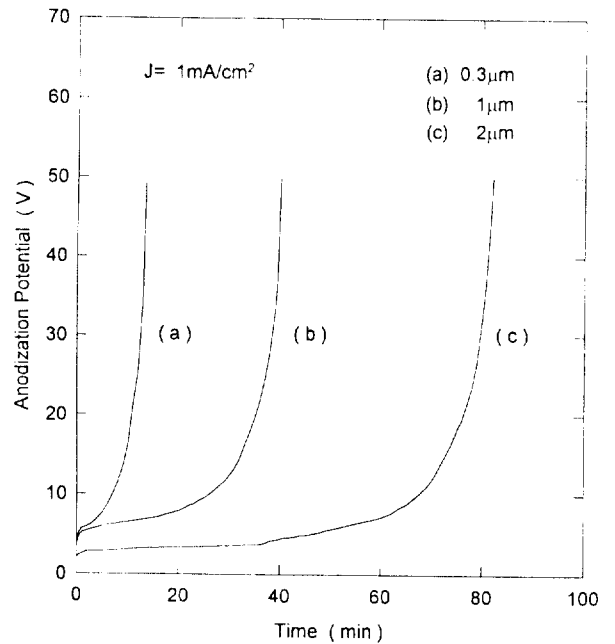
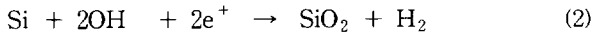
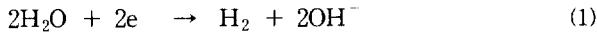


그림 3 1mA/cm<sup>2</sup>의 정전류 조건으로 양극산화시킨 경우 반응시간에 따른 양극전압의 변화. PSL 두께 : (a) 0.3µm, (b) 1µm, (c) 2µm

Fig. 3 Variations of the anodization potential as a function of time during anodic oxidation of PSL at constant current density of 1mA/cm<sup>2</sup>. The thickness of PSL : (a) 0.3µm, (b) 1µm, and (c) 2µm

히 상승한다. 이와 같은 임계값은 PSL의 두께가 두꺼우면 증가하며 양극산화가 정지하게 되는 시점과 상관관계를 갖게 된다. 그런데 실리콘 웨이퍼를 양극, 백금을 음극으로 하여 KNO<sub>3</sub> 수용액내에서 실리콘을 양극반응시키면 실리콘과 전해액의 계면에서 다음의 화학반응에 의해 실리콘 산화막이 형성된다[12].



따라서 다공질 실리콘의 양극산화는 실리콘과 전해액의 계면에 실리콘의 가전자대로부터 정공이 공급됨으로써 이루어진다. 바이어스 전압이 낮은 양극산화의 초기단계에서는 그림 4a에서와 같이 실리콘의 표면에 Schottky 장벽이 형성되어 있으므로 가전자대로부터 공간전하층을 넘어 실리콘과 전해액의 계면에 도달하는 정공의 농도에 따라 산화막의 성장은 지배된다. PSL과 벌크 실리콘의 계면에 존재하는 세공의 선단(pore tip)에는 벌크내에 비해 전계가 충분히 강화되므로 실리콘의 표면이 축적상태로 되어 정공이 실리콘과 전해질의 계면에 도달할 수 있게 되므로 양극산화는 PSL과 벌크 실리콘의 계면에 존재하는 세공의 선단에서 개시된다. PSL의 내부표면에 연속적으로 얇은 산화막이 형성되면 PSL의 내부표면 전체에서 다수 캐리어인 정공이 축적되며 양극산화는 고전계하에서 산화종이 전해액으로부터 hopping을 통해 산화막을 통과하여 실리콘과 산화막의 계면에 도달하는 기구에 의해 지배된다[13]. 양극산화가 진행됨에 따라 PSL과 벌크 실리콘의 계면에 존재하는 세공의 선단에서 형성되는 산화막은 PSL 내부에 비해 더욱 두꺼워지므로 일정 전류밀도하에서 양극전압은 계속 증가하며 최종적으로 세공 선단에 형성된 산화막이 연속적으로 서로 접하게 되어 그림 4b에서와 같이 PSL과 벌크 실리콘과의 전기적 접촉이 차단된다. 이 시점에서 양극산화반응의 진전은 어렵게 되며 일정 전류밀도하에서 양극전압은 급속한 증가를 보이게 되고 PSL 내에 산화되지 않은 부분이 남게 된다. PSL의 두께가 두꺼워

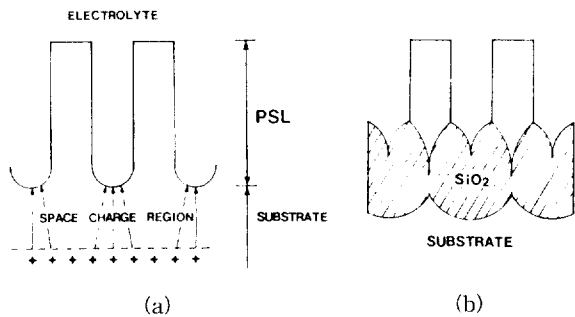


그림 4 PSL 바닥에서 SiO<sub>2</sub> 성장기구의 개략도 : (a) 공간전하층의 형성과 정공의 공급, (b) PSL과 벌크 실리콘 사이의 전기적 접촉 차단

Fig. 4 Schematic of SiO<sub>2</sub> growth mechanism at the bottom of PSL : (a) the formation of space charge region and the hole supply, (b) the break of electrical contact between the PSL and the bulk silicon

지면 PSL 내에서 전해액과 접하게 되는 실리콘의 표면적이 넓어지므로 PSL과 벌크 실리콘과의 전기적 접촉이 차단되기 까지 공급된 전하량은 증가한다.

그림 5는 두께 1μm의 PSL을 전류밀도를 변화시켜 양극산화시킨 경우 양극반응시간과 양극전압과의 관계를 나타낸다. 낮은 전류밀도에서는 양극산화가 정지하기 까지 양극전압은 비교적 완만하게 증가하며 전류밀도가 커짐에 따라 양극산화가 정지하게 되는 시점에서 양극전압이 더욱 급속히 증가한다. 양극전압이 급속하게 증가하게 되는 시점까지 공급된 전하량은 전류밀도가 커짐에 따라 증가하며 포화하는 경향을 보인다. 양극산화 전류밀도가 증가하면 공핍층이 얇아지게 되어 공급되는 정공의 수가 증가하므로 세공의 선단에서 형성되는 산화막의 두께가 두꺼워지며 양극전압이 급속하게 증가하게 되는 시점까지 공급될 수 있는 전하량도 증가하여 산화량은 증가한다. 그러나 어떤 임계전류밀도 이상에서는 PSL의 내부 표면 전체가 축적상태에 놓이게 되므로 전류밀도의 증가가 더 이상 산화량을 증가시키지 않게 되며 양극전압이 크게 증가하게 되는 시점까지 공급된 전하량은 포화하게 된다.

그림 6은 두께 2μm의 PSL을 정전압 조건으로 양극산화시킨 경우 양극반응시간에 따른 양극전류밀도의 변화를 나타낸다. 양극전압을 인가한 초기에는 실리콘과 전해액의 계면에 정공의 공급이 용이하여 큰 전류가 흐르게 되나 양극산화가 진행됨에 따라 양극전류는 계속적으로 감소하여 초기값에 비해 무시할 수 있을 정도로 작아진다. 인가전압이 높을수록 전계가 강화되므로 양극산화가 정지할 때까지 공급된 전하량이 크게 되고 산

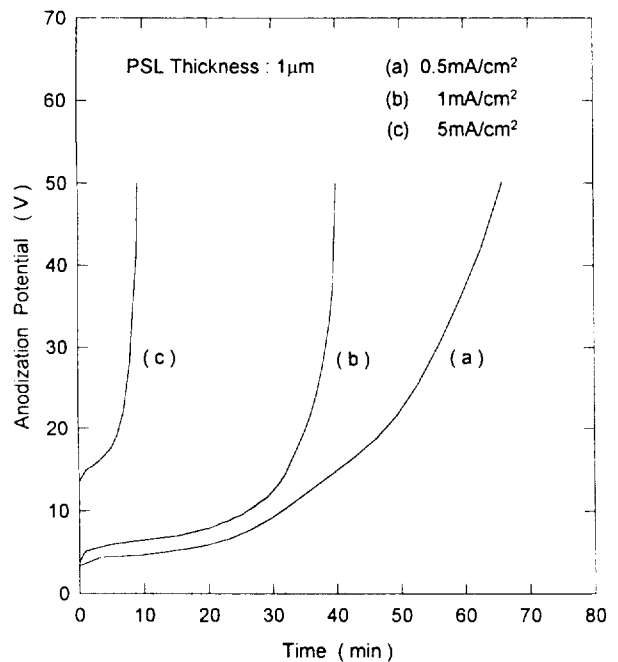


그림 5 전류밀도를 변화시켜 양극산화시킨 경우 반응시간에 따른 양극전압의 변화. 전류밀도 : (a) 0.5mA/cm<sup>2</sup>, (b) 1mA/cm<sup>2</sup>, (c) 5mA/cm<sup>2</sup>. PSL 두께 : 1μm

Fig. 5 Variations of the anodization potential as a function of time during anodic oxidation of PSL for different current densities : (a) 0.5mA/cm<sup>2</sup>, (b) 1mA/cm<sup>2</sup>, and (c) 5mA/cm<sup>2</sup>. The thickness of PSL is 1μm

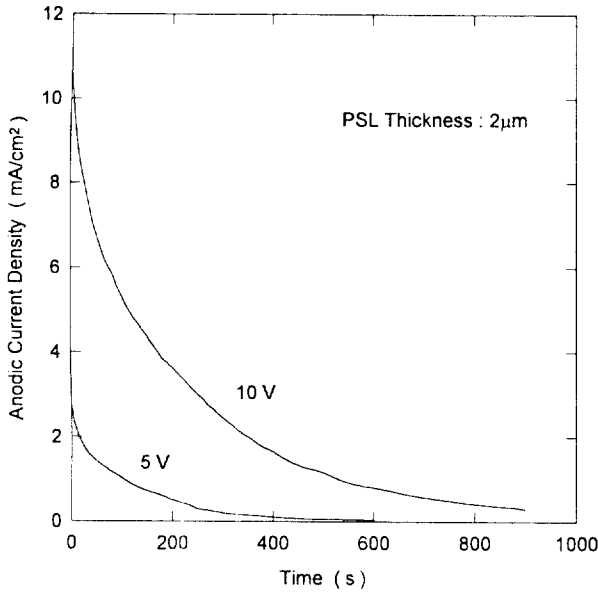


그림 6 정전압 조건으로 양극산화시킨 경우 반응시간에 따른 양극전류밀도의 변화. PSL 두께 : 2µm

Fig. 6 Variations of the anodic current density as a function of time during electrochemical oxidation of PSL for different anodizing potentials

화량이 증가하며 PSL과 벌크 실리콘의 계면에서 연속적인 산화막의 형성으로 전기적 접촉이 차단되면 전류는 거의 흐르지 않게 된다.

### 3.1.2 PSL의 양극산화기구

그림 7은 두께 2µm의 PSL을 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류를 흘려 양극산화시킨 경우 FTIR 스펙트럼을 나타낸다. as-grown PSL의 경우 Si-H 확장모드인 2100cm<sup>-1</sup>, Si-O-Si 비대칭 확장모드인 1085cm<sup>-1</sup>, Si-H<sub>2</sub> 가위모드인 900cm<sup>-1</sup>, Si-H 변형모드인 666cm<sup>-1</sup> 및 Si-H<sub>2</sub> 변형모드인 621cm<sup>-1</sup>에서 IR 흡수 peak가 나타났다. 산화가 진행됨에 따라 산화량의 증가로 2100cm<sup>-1</sup>에서 Si-H 확장모드, 900cm<sup>-1</sup>에서 Si-H<sub>2</sub> 가위모드, 666cm<sup>-1</sup>에서 Si-H 변형모드 그리고 621cm<sup>-1</sup>에서 Si-H<sub>2</sub> 변형모드의 흡수 peak는 계속적으로 감소하였고 2100cm<sup>-1</sup>에서 Si-H 확장모드와 900cm<sup>-1</sup>에서 Si-H<sub>2</sub> 가위모드는 30분 정도가 경과하면 거의 소멸하였다. 이것은 산화반응에 의해 수소로 종결된 PSL의 표면이 산소로 종결된 표면으로 점점 대체되기 때문이다. 또한 양극산화가 진행된 다음 1085cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si 비대칭 확장모드의 peak는 현저하게 증가하였고 산화에 관계된 진동의 결과로 880cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si 망상모드와 460cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si 굽힘모드의 peak가 나타났다[14].

그림 8은 전류밀도와 양극반응시간을 각각 50mA/cm<sup>2</sup>, 30sec로 하여 제조한 PSL을 10V의 일정 전압을 인가하여 양극산화시킨 경우 SiO<sub>2</sub>의 깊이분포를 SIMS를 사용하여 분석한 결과이다. 형성된 PSL은 다공성에 의한 넓은 표면적과 화학적 활성에 의해 공기중에 노출되었을 때 단시간내에 자연산화되어 세공의 표면에 얇은 산화막이 형성된다. 양극산화 초기에는 산화량이 PSL의 표면쪽에 비해 PSL과 벌크 실리콘의 계면에서 보다 크며, 양극산화가 진행됨에 따라 PSL 내의 산화량이 중

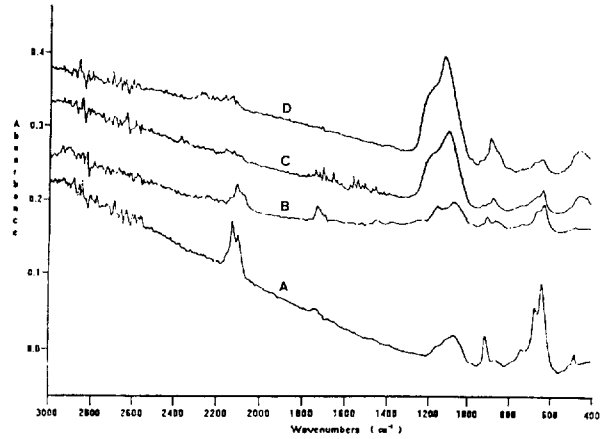


그림 7 1mA/cm<sup>2</sup>의 정전류 조건으로 양극산화시킨 경우 FTIR 스펙트럼. (a) 양극산화전, (b) 15분후, (c) 30분후, (d) 60분후. PSL 두께 : 2µm

Fig. 7 Change in FTIR spectra of PSL anodized at constant current density of 1mA/cm<sup>2</sup> with increasing anodic oxidation time : (a) as anodized, (b) 15min, (c) 30min, and (d) 60min. The thickness of PSL is 2µm

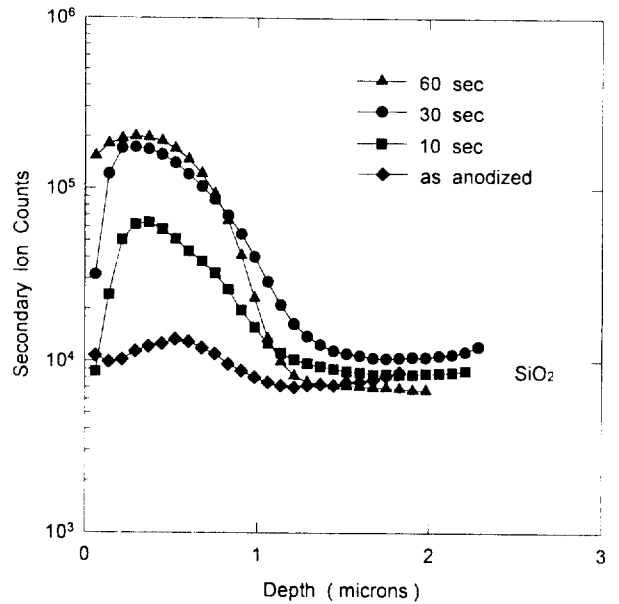


그림 8 10V의 정전압 조건으로 양극산화시킨 경우 SIMS 깊이 분포. PSL 두께 : 1µm

Fig. 8 SIMS depth profile of PSL anodically oxidized at constant anodization potential of 10V for different anodization times. The thickness of PSL is 1µm

가하면서 PSL의 표면에서 산화량이 점점 증가하므로, 양극산화가 초기에 전계가 집중되는 PSL과 벌크 실리콘의 계면에서 산화반응이 주로 발생하여 산화가 진행됨에 따라 PSL의 표면쪽으로 산화막이 성장해 감을 알 수 있다.

그림 9는 전류밀도와 양극반응시간을 각각 50mA/cm<sup>2</sup>, 1min

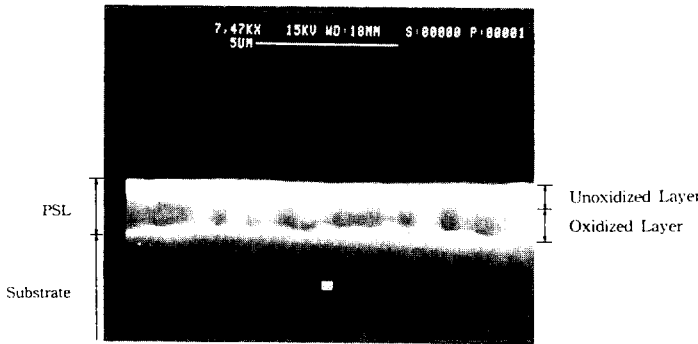


그림 9 1분 동안 10V를 인가하여 양극산화시킨 경우 SEM 단면사진. HF 희석용액으로 시료의 표면을 식각하였다

Fig. 9 SEM cross-section micrograph of PSL anodically oxidized at constant anodization potential of 10V for 1min. The sample has been lightly etched in dilute HF

으로 하여 제조한 PSL에 10V를 인가하여 1분 동안 양극산화시킨 시료를 쪼개어 1wt% HF 희석용액을 사용하여 표면을 식각한 다음 단면을 관찰한 SEM 사진이다. PSL의 바닥에서 침식되는 결과로부터 양극산화가 PSL과 벌크 실리콘층의 계면에서 PSL의 표면쪽으로 진행됨을 알 수 있다. PSL의 표면에 산화되지 않은 층이 존재하게 되므로 PSL을 양극산화가 정지하게 되는 시점까지 산화시켜 계면에 완전 산화막을 형성시킨 다음 PSL의 표면에 실리콘 단결정을 퇴적시킴으로써 다공질 실리콘 양극산화막을 SOI 구조를 형성하는 데 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

### 3.2 OPS막의 감습특성

#### 3.2.1 surface-type 습도센서의 감습특성

그림 10은 전류밀도와 양극반응시간을 각각 50mA/cm<sup>2</sup>, 30sec로 하여 PSL을 형성하고 양극산화 전류밀도와 양극산화시간을 각각 1mA/cm<sup>2</sup>, 30min으로 하여 양극산화시켜 얻은 다공질 실리콘 양극산화막을 이용하여 제조한 surface-type 습도센서의 온도변화에 따른 상대습도에 대한 센서전류의 의존성을 나타낸다. 센서전류는 빗형전극 사이에 1V의 바이어스를 인가하여 측정하였다. 저온(0°C)에서는 저습도에서 감도가 낮으나 고습도에서 높은 감도를 나타내며 수분의 흡탈착 과정에서 hysteresis 현상이 관측된다. 온도가 상승하면 저습도에서 센서전류가 상승하며 hysteresis 현상이 줄어들고 감지범위는 확장되나 감도는 떨어진다. 다공질 실리콘 산화막의 표면에는 화학적으로 흡착된 물분자층이 존재하며 그 위에 연속적으로 물분자층이 물리적으로 흡착된다. 물리적으로 흡착된 수분은 화학적으로 흡착된 물분자층의 높은 정전력에 의해 아래 식과 같이 해리된다[6].



감습층의 표면에 전계가 인가되면 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온이 인접 물분자에 양성자를 방출함으로써 표면 전기전도가 일어나게 된다. 습도가 높아지면 세공에서 물의 응축이 발생하게 되고 흡착층에

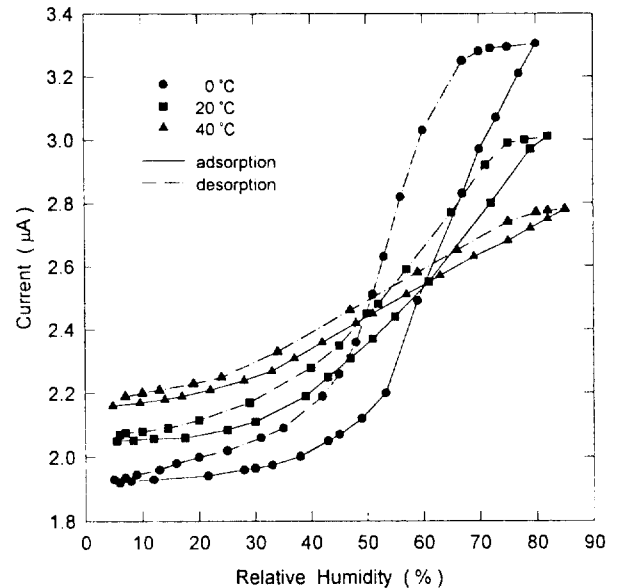


그림 10 온도를 변화시켜 측정한 표면형 습도센서의 센서전류와 상대습도의 관계. 바이어스 : 1V

Fig. 10 Relationship between sensor current and relative humidity for different measuring temperatures. The measurements were done under 1V bias

서 양성자에 의한 전기전도 외에 전해질에서와 같은 이온성 전도가 더해져 전기전도는 더욱 증가한다. 감습층에 존재하는 세공(micropore)에서는 수증기의 부분압이 포화치 이하일 경우에도 물의 응축(condensation)이 발생할 수 있게 되는데 이와 같은 모세관 효과에 의한 물의 응축 과정은 끝이 막힌 모세관에 대한 Kelvin 식으로부터 해석이 가능하다[15].

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\sigma M \cos(\theta)}{\rho r_k RT} \quad (4)$$

여기서 P는 유효 수증기압, P<sub>0</sub>는 온도 T에서 포화 수증기압, σ는 표면 장력, M은 물의 분자량, θ는 접촉각, ρ는 물의 밀도, r<sub>k</sub>는 세공의 Kelvin 반경, R은 기체 상수, T는 절대 온도이다. 감습막내에 세공이 존재하면 모세압이 세공의 반지름에 의존하는 모세관 현상에 의해 포화 수증기압이 낮아지며 세공의 크기가 작을수록 포화 수증기압은 더욱 낮아지므로 분위기의 습도가 포화 수증기압 이하에서도 응축이 일어나게 된다. 따라서 일정한 수증기압에서 r<sub>k</sub> 이하의 반경을 갖는 모든 세공에서 응축이 발생하며 r<sub>k</sub>의 값이 작을수록, 온도가 낮을수록 응축은 쉽게 일어난다. 또한 습도가 증가하면 보다 큰 세공에서도 물의 응축이 발생할 수 있음을 알 수 있으며 반면 온도가 높아지면 표준 수증기압이 증가하므로 물의 응축을 위해 더 큰 물의 증기압이 필요하게 된다. 낮은 온도에서는 세공에 응축된 물의 양이 많으므로 탈착과정에서 큰 세공이 작은 세공으로부터 수분의 탈착을 차폐하는 작용에 의해 발생하는 hysteresis 현상이 크게 나타난다[16]. 온도가 높아지면 흡착된 물분자의 해리가 용이하여 저습도에서 전기전도는 증가하나 세공에서 수분의 응축이 작아지므로 감도는 떨어진다.

3.2.2 bulk-type 습도센서의 감습특성

그림 11은 다공도가 각각 38%, 55%인 두께 1 $\mu$ m의 PSL을 양극산화 전류밀도와 양극산화시간을 각각 1mA/cm<sup>2</sup>, 30min으로 하여 양극산화시켜 얻은 다공질 실리콘 양극산화막을 이용하여 제조한 bulk-type 습도센서의 상대습도에 대한 센서 정전용량의 의존성을 나타낸다. 낮은 다공도(38%)의 경우 저습도에서는 감도가 낮으나 50% 이상의 상대습도에서 감도가 상승하였다. 높은 다공도(55%)에서는 정전용량이 증가하고 전 습도영역에 걸쳐 습도변화에 대해 거의 직선적인 높은 감도를 나타내었다. PSL은 형성조건 즉 기판의 불순물 농도, 전류밀도, HF의 농도, 양극반응시간 등에 따라 다공도 및 세공 크기의 분포가 달라지게 된다[17]. 다공질 실리콘 양극산화막의 다공도가 증가하면 세공에서 표면적이 증가하게 되고 따라서 수분의 흡착과 응축이 많아지게 되므로 정전용량은 증가한다. 높은 다공도(55%)에서 센서의 감도와 감지범위가 크게 개선되고 있으므로 PSL의 형성조건을 조절함으로써 센서의 감지특성을 최적화할 수 있을 것으로 기대된다.

그림 12는 전류밀도와 양극반응시간을 각각 50mA/cm<sup>2</sup>, 30sec로 하여 PSL을 형성하고 양극산화 전류밀도와 양극산화시간을 각각 1mA/cm<sup>2</sup>, 30min으로 하여 양극산화시켜 얻은 다공질 실리콘 양극산화막을 이용하여 제조한 bulk-type 습도센서의 상대습도 변화에 대한 정전용량의 응답특성을 나타낸다. 응답특성은 습도를 최초로 변화시키기 전에 30분 동안 5% 상대습도에서 센서의 정전용량이 정상상태에 도달할 수 있도록 안정화시킨 다음 1KHz, 25 $^{\circ}$ C에서 측정하였다. 습도를 5%에서 80%로 변화시키면 초기의 빠른 응답과 장시간에 걸친 용량 변화가 이어졌으며 5분 후에 습도를 5%로 환원시키면 수분의 탈착과정은 흡착과정에 비해 정상상태에 도달하는 시간이 길어졌

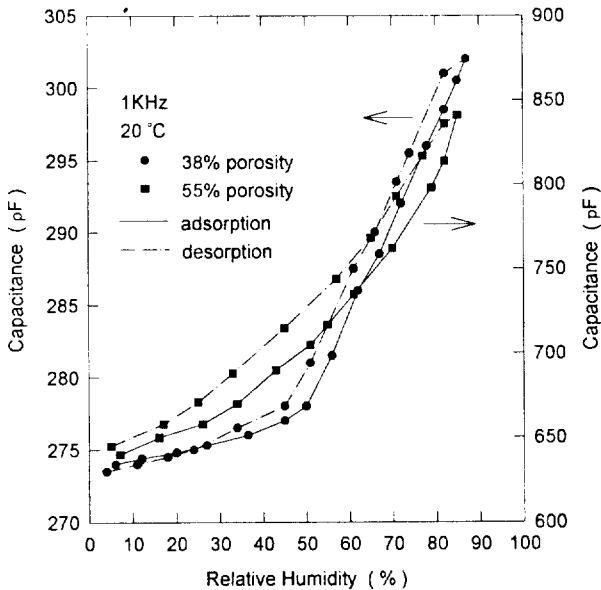


그림 11 다공도가 다른 벌크형 습도센서의 정전용량과 상대 습도와의 관계. 측정주파수 : 1KHz, 측정온도 : 20 $^{\circ}$ C  
 Fig. 11 Relationship between sensor capacitance and relative humidity for different PSL porosities. The measurements were done at 1KHz at 20 $^{\circ}$ C

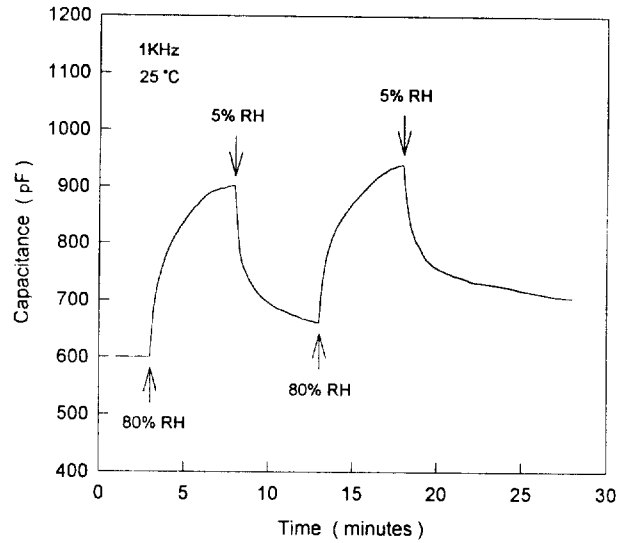


그림 12 벌크형 습도센서의 정전용량 응답특성. 측정주파수 : 1KHz, 측정온도 : 25 $^{\circ}$ C  
 Fig. 12 Capacitive response of electrochemically oxidized PSL to changes in relative humidity. The measurement was done at 1KHz at 25 $^{\circ}$ C

다. 첫번째 탈착과정이 정상상태에 도달하기 전에 두번째 흡탈착 과정을 가하면 두번째 흡탈착 과정은 첫번째에 비해 용량 변화가 감소하고 응답시간도 길어졌다. 이와 같은 결과는 탈착 과정에서 작은 세공에 대한 큰 세공의 차폐효과와 세공에서의 잔류 수분에 의한 것으로 판단되며 센서의 응답특성을 개선하기 위해서는 센서의 감도를 극대화하는 감지막의 제조와 잔류 수분을 효과적으로 제거시키는 센서 구조에 대한 연구가 필요하다.

4. 결론

다공질 실리콘을 전기화학적으로 산화시켜 다공질 실리콘 양극산화막의 형성특성을 조사하고 습도에 대한 전기전도 및 유전특성의 변화를 측정하여 습도센서의 제작을 위한 감지막으로 요구되는 감도, 재현성, 응답특성과 감습기구 등을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

다공질 실리콘을 일정 전류밀도하에서 양극산화시킨 경우 PSL과 벌크 실리콘과의 전기적 접촉이 차단되는 시점에서 양극전압이 급속히 상승하며 두께가 두꺼워지면 공급된 전하량이 증가한다. 일정한 PSL의 두께에서 전류밀도를 크게 하면 공급된 전하량이 증가하여 산화량이 증가하나 포화하는 경향을 보인다. 양극산화는 전계가 집중되는 PSL과 벌크 실리콘의 계면에서 주로 발생하여 PSL의 표면쪽으로 진행된다.

surface-type 습도센서는 낮은 온도 고습도에서 높은 감도를 나타내나 이력 현상이 크며 온도가 상승하면 이력 현상은 줄어들고 감지범위는 확장되나 감도가 떨어진다. bulk-type 습도센서는 다공도를 크게 하면 센서의 감도와 감지범위가 개선되며 PSL의 형성조건을 조절함으로써 센서의 감지특성을 최적화할 수 있을 것으로 보인다. 용량형 습도센서의 응답특성을 개선하기 위해 센서의 감도를 극대화하는 감지막의 제조와 잔류 수분

을 효과적으로 제거시키는 센서 구조에 대한 연구가 필요하다.

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 교육부 반도체분야 학술연구조성비 (과제번호:ISRC-94-E-5082)에 의해 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

- [1] K. Imai and H. Unno, "FIPOS technology and its application to LSI's", IEEE Trans. Electron Devices, Vol. ED-31, No. 3, pp. 297-302, 1984.
- [2] K. Sugahara, T. Nishimura, S. Kusunoki, Y. Akasaka and H. Nakata, "SOI/SOI/bulk-Si triple-level structure for three dimensional devices", IEEE Electron Device Lett., Vol. EDL-7, No. 3, pp. 193-195, 1986.
- [3] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", Appl. Phys. Lett., Vol. 10, No. 3, pp. 1046-1048, 1990.
- [4] R. L. Smith and S. D. Collins, "Porous silicon formation mechanisms", J. Appl. Phys., Vol. 71, No. 8, pp. R1-R22, 1992.
- [5] 이덕동, "반도체 센서 기술동향", 전자공학회지, 제17권 4호, pp. 20-29, 1990.
- [6] B. M. Kulwicki, "Humidity sensors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 4, pp. 697-708, 1991.
- [7] S. Middelhoek and S. A. Audet, Silicon Sensors, Academic Press, 1989, pp. 271.
- [8] Y. Arita, K. Kuranari and Y. Sunohara, "Thermal behavior of porous silicon", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 15, No. 9, pp. 1655-1664, 1976.
- [9] 성영권의 4인, "다공질 실리콘 산화막의 전기전도 및 유전 특성", 전기학회논문지, 제40권 2호, pp. 173-182, 1991.
- [10] J. J. Yon, K. Barla, R. Herino and G. Bomchil, "The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on P-Si substrates", J. Appl. Phys., Vol. 62, No. 1, pp. 1042-1048, 1987.
- [11] D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics 74th, CRC Press, 1993, pp. 15-25.
- [12] K. B. Sundaram and H. W. Chang, "Electrochemical etching of silicon by hydrazine", J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 6, pp. 1592-1597, 1993.
- [13] A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon and F. Muller, "Anodic oxidation of porous layers formed on lightly p-doped substrates", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 11, pp. 3450-3456, 1991.
- [14] S. Shih, K. H. Jung and D. L. Kwong, "Effects of H and O passivation on photoluminescence from anodically oxidized porous Si", Appl. Phys. Lett., Vol. 62, No. 15, pp. 1780-1782, 1993.
- [15] T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, "Ceramic humidity sensors", Sensors and Actuators, Vol. 4, pp. 85-96, 1983.
- [16] A. Richter, "Design considerations and performance of adsorptive humidity sensors with capacitive readout", The 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, pp. 310-313, 1993.
- [17] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla and C. Bertrand, "Porosity and pore size distribution of porous silicon layers", J. Electrochem. Soc., Vol. 134, No. 8, pp. 1994-2000, 1987.

## 저 자 소 개



### 최복길 (崔福吉)

1957년 10월 25일생. 1979년 고려대 공대 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1990년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 현재 공주대 공대 전기공학과 조교수



### 유지호 (柳志濤)

1971년 7월 14일생. 1994년 고려대 공대 전기공학과 졸업. 현재 동 대학원 전기공학과 석사과정



### 민남기 (閔南基)

1950년 7월 12일생. 1974년 고려대 이공대 전기공학과 졸업. 1976년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1979년 동국대 교수. 1989년 미국 Cincinnati 대학교 대학원 졸업(박사). 현재 고려대 자연과학대 제어계측공학과 교수



### 성영권 (成英權)

1933년 1월 18일생. 1956년 일본 오사카대 공대 전기공학과 졸업. 1960년 동 대학원 전자기학과 졸업(석사). 1965년 동 대학원 전자기학과 졸업(박사). 1966년~1967년 한양대 공대 전기공학과 부교수. 1981년~1982년 일본 동북대 반도체 연구소 방문교수. 현재 고려대 공대 전기공학과 교수, 당학회 평의원