

저농도 알코올 측정을 위한 다공질 실리콘 센서에 관한 연구

김 성 진

경남대학교 전기전자공학부

(1999년 4월 10일 접수 : 1999년 6월 22일 채택)

Study on Porous Silicon Sensors to Measure Low Alcohol Concentration

Seong-Jeen Kim

Division of Electrical & Electronics Engineering, Kyungnam University

(Received April 10, 1999 : Accepted June 22, 1999)

초 록

본 연구에서는 음주 측정에 적용할 수 있는 다공질 실리콘층으로 된 저농도의 캐퍼시턴스형 알코올 가스 측정용 센서를 제작하고, 상온에서 그 특성을 측정하였다. 기존의 SnO₂ 등의 금속 산화물 반도체를 이용한 센서는 저농도의 알코올을 정확하게 검지하기에 어려울 뿐만 아니라 감도를 높이기 위해 200~400°C로 가열이 필요하였다. 이에 비해 다공질 실리콘층을 이용한 센서는 넓은 표면적을 갖고 있어 상온에서도 감도가 양호할 뿐만 아니라 집적화 센서로 제작이 용이한 점을 갖고 있다. 실험은 증류수에 희석한 알코올 수용액을 체온과 같은 36°C를 비롯하여 25와 45°C로 유지한 상태에서 0에서 0.5%의 농도범위에 대해서 0.05%의 간격으로 120 Hz와 1 kHz의 두 주파수에서 측정하였다. 그결과, 양호한 선형성과 함께 120 Hz의 주파수에서 측정하였을 때, 0.1%의 알코올 농도의 증분마다 25, 36, 45°C의 알코올 수용액의 온도에 대해 각각 1.1, 2.6 및 4.6%로 캐퍼시턴스의 증가율을 보였다.

Abstract : In this work, a capacitance-type alcohol gas sensor using porous silicon layer is developed to apply for breath alcohol measurement and its characteristics are estimated at room temperature. Current alcohol sensors using metal oxides such as tin-oxide are not only difficult to measure low alcohol concentration, but also should heat at 200 to 400°C to improve the sensitivity. But the sensor using porous silicon layer has good sensitivity even at room temperature by very large effective surface area and suitable structure to fabricate integrated micro sensors. In the experiment, the capacitance was measured for the range of 0 to 0.5% alcohol concentration with the interval of 0.05%, in which alcohol solution was kept at 25, 36, and 45°C by a heater. As the result, good linearity was observed and the capacitance increased about 1.1, 2.6 and 4.6% per the increment of 0.1% alcohol concentration each temperature, respectively, at the frequency of 120 Hz.

Key words : Porous silicon, Alcohol gas sensor, Capacitance-type

1. 서 론

음주 운전의 단속 기준은 혈중 알코올 농도로 정하고 있다. 국내의 경우에는 혈중 알코올 농도가 0.05% 이상일 경우는 면허 정지 100일에 70만원의 벌금을 부과하며, 0.1%(소주 4잔, 맥주 6잔, 양주 2잔)가 넘으면 법정 면허 취소기준에 해당하여 각종 사회봉사 교육을 받아야 하고, 0.3% 이상일 경우는 즉각 구속으로 정하고 있다. 그러나 현실적으로는 혈중 알코올 농도와 호흡할 때 배출되는 알코올의 농도사이의 비례 관계가 있기 때문에 간접적으로 측정하고 있다. 현재 개발된 휴대용 알코올 가스 센서에는 백금을 이용한 연료전지형과 금속 산화물을 이용한 도전형으로 구분할 수 있다. 흔히 음주 운전을 단속하기 위해 교통 경찰관들이 사용하고 있는 센서는 백금을 감

지물질로 한 센서로서 전기화학적 반응에 의해 나타나는 작은 전압을 검지하는 방식으로 신뢰성이 높아 공식적으로 사용하고 있다. 그러나 출력이 작아 외부 증폭회로가 필요하며, 이를 구동하기 위해 높은 전류의 인가로 전력소모가 커서 배터리의 사용시간을 제한하는 단점¹⁾을 가지고 있다. 반면에 산화주석(SnO₂)등의 금속 산화물 반도체를 이용한 반도체 센서^{2,4)}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, 선택성 및 저농도의 알코올을 검지하기에는 한계가 있어 공식적으로 사용되지 못하고 자가 측정용으로만 사용되고 있다. 따라서 가격적인 부담이 높은 센서를 대체할 저렴한 저농도에서도 감지도가 우수한 센서의 개발이 필요하며, 본 연구에서는 유효 표면적이 매우 큰 다공질 실리콘층을 이용한 저농도의 알코올 가스를 측정할 수 있는 센서를 제작하여 그

†E-mail: sjk1216@hanma.kyungnam.ac.kr

특성을 평가하였다.

다공질 실리콘층을 이용한 센서에 관한 연구는 습도 센서⁵⁻⁷⁾를 시작으로 주로 가스 센서에 적용해 왔으며, 알코올 센서에 적용한 연구결과는 1995년에 발표된 저항형⁸⁾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 1000 ppm 이상의 농도에 제한되어 있어, 아직 음주 운전을 단속하는 기준에 맞는 저농도에서 실험한 결과가 없는 실정이다. 따라서 본 논문에서는 25%의 불화수소 용액속에서 형성한 다공질 실리콘층을 이용하여 캐퍼시턴스형 센서를 제조한 후에, 표준 알코올 수용액을 이용하여 음주운전의 단속 범위에 해당하는 0에서 0.5%의 알코올 농도범위에 대해 수용액의 온도를 25에서 45°C까지 가변시킨 상태에서 센서의 검지 특성을 측정하였다.

2. 소자 제작 및 측정

본 연구에서 제안하는 소자의 구조는 감도를 증대하기 위해 표면적이 매우 큰 다공질 실리콘층을 이용하고, 집적화가 용이하도록 두 전극을 시료의 상부에 두는 구조로서 캐퍼시턴스형으로 설계 및 제작하였다. 그리고 다공질 실리콘층은 저항율이 아주 낮은 0.02 Ωcm대의 p⁺-형 단결정 실리콘 웨이퍼상에서 양극산화반응을 통해 마이크로형 다공질 실리콘층을 형성하였다. 마이크로형 다공질 실리콘층은 포토 리소 공정을 위한 사진 감광막을 입히거나, CVD 공정으로 질화막이나 산화막을 도포하거나, 금속 박막을 증착하여도 다공질 층이 쉽게 부서지지 않고 내부로 침투하는 물질의 양이 거의 무시할 수 있을 만큼 적어, 후속공정에 거의 영향을 받지 않을 정도로 기계적 안정도가 좋은 것으로 알려져 왔다.⁹⁾

센서를 제작하기 위해 먼저 고농도의 p⁺ (100) 단결정 웨이퍼 위에 인(phosphor)으로 도핑한 n-에피층을 성장하였다. 이때 기판으로부터 오토 도핑의 영향을 고려하여 10¹⁵ cm⁻³ 정도로 도핑하여 두께가 약 3 μm가 되도록 하였다. 에피층 위에는 다시 국부적으로 다공질 실리콘층을 형성하기 위해 이온주입법으로 붕소(boron)를 단위 면적당 10¹⁵ cm⁻² 정도로 주입하였다. 결과적으로 시료의 표면은 p⁺와 n-영역으로 나누어지게 되며, 양극반응을 통해 다공질 실리콘층^{10,11)}은 반응 선택성에 의해 p⁺에 우세하게 형성된다. 본 연구에서는 효과적으로 p⁺영역에만 다공질 실리콘층이 형성되도록, 도핑농도에 따른 다공질층 형성의 선택성과 함께 불화수소용액에 강한 포토 레지스트를 마스크막으로 사용하여 국부적으로 다공질층을 형성하는 방법을 이용하였다. 포토레지스트가 덮혀있는 시료는 Fig. 1과 같은 양극 반응셀에서 25%의 불화수소 용액속에서 약 13 mA/cm²의 전류밀도로 2분간의 양극 반응(anodic reaction)에 의해 다공질 실리콘층을 형성하였다. 다공질 실리콘층이 형성된 후에는 질화막을 웨이퍼 전체에 도포하였으며, 사진 식각공정을 통해 애칭한 후에 습식 열산화법으로 산화막을 성장하였다. 이렇게 열산화 과정에서 형성된 표면의 산화막과 산화 다공질 실리콘층은 희석된 불화수소용액(BOE:buffered oxide etchant)속에 담구어서 제거하고, 보호막으로 사용된 질화막을 제거함으로써 시료는 고농도 기판층이 외부로 노출된 형태가 된다. 또한 표면에 감습부인 다공질 실리콘층이 드러나게 되므로, 외부와 차폐시키기 위해 PECVD법으로 산화막을 5000 Å의 두께로 도포하였다. 그리고 나서 크롬(Cr)과 금(Au)으로 두께가 300 Å 이하의 반투명 전극이 형성되도록 진공증착을 하였고, 리프트-오프 방법으로 필요없는 금속을 제거한 후에 알루미늄으로 전극을 만들고 최종

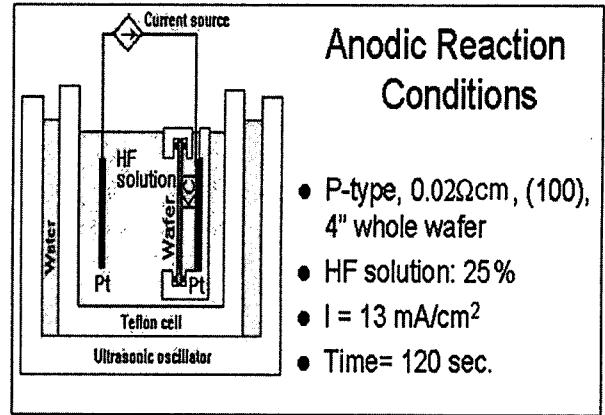
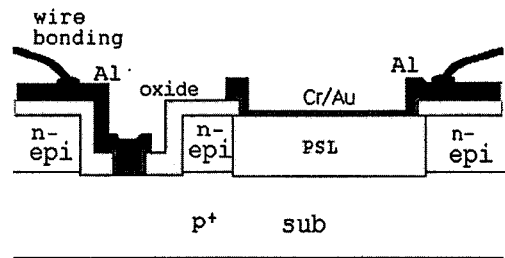


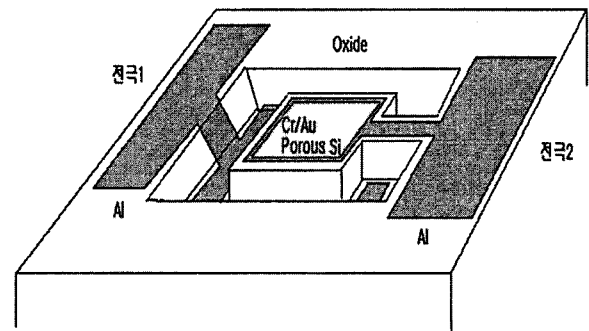
Fig. 1. Structure of anodic reaction cell and anodic reaction conditions for forming porous silicon layer.

적으로 와이어 본딩을 하여 각각 Fig. 2의 (a), (b)와 같이 단면 구조와 표면구조를 갖는 알코올 가스 센서를 완성하였다. Fig. 2(b)에서 시료의 감지부에 해당하는 중앙의 Cr/Au의 면적은 2.3×2.3 mm²이다.

완성된 센서는 Fig. 3과 같이 플라스크 속에 담긴 증류수와 알코올을 혼합한 수용액으로부터 발생하는 가스를 캐리어 가스인 질소 gas와 함께 센서의 감지부로 배출시켜 센서의 캐퍼시턴스의 변화를 각각 120 Hz와 1 kHz의 두 주파수에서 LCR meter로 측정하였다. 이때 수용액의 온도를 체온과 같은 36°C를 비롯하여 25와 45°C로 유지한 상태에서 음주 운전의 단속 범위에 해당하는 0부터 0.5%의 알코올 농도범위에 대해 0.05%의 간격으로 시료에 가스를 통과한 후 30초 후에 상온에서 측정하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Diagram of the cross section and (b) the surface structure of the sensor.

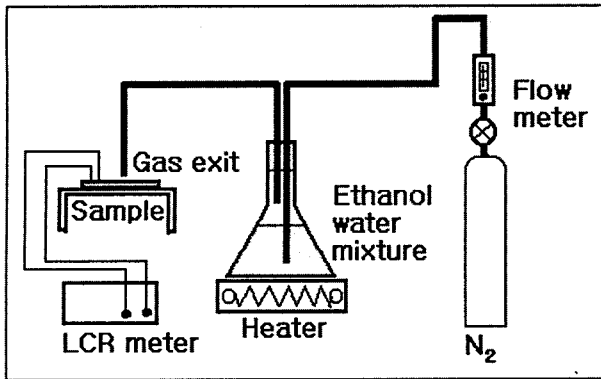


Fig. 3. A set of equipment of estimate properties of the sensor.

3. 고찰

제작된 소자는 캐퍼시턴스형으로 감지막인 다공질 실리콘층은 알코올, 물 및 기공이 혼합된 유전체로 가정할 수 있으며, 유전 분산(dielectric dispersion)에 의해 주파수 의존성을 갖는다. 유전분극은 공진형 분산특성을 갖는 원자분극과 전자분극, 그리고 완화형 분산인 배향 분극과 계면 분극으로 구분할 수 있다. 일반적으로 공진형 분산의 완화 주파수는 10^{12} Hz 이상이 되는 반면에, 완화형 분산은 마이크로파부터 가청주파수 이하의 값을 갖는다. 본 실험에서는 물과 알코올 등의 강한 수소결합을 하는 유극성 분자가 포함되어 있어 배향 분극에 의한 주파수 의존성이 크게 나타난다. 일반적으로 배향 분극은 주기적인 전계를 인가하였을 때 영구 쌍극자가 주변 매질과 점성회전을 일으켜 응답하게 되며 온도 의존성을 갖는다. 한편 계면 분극은 2종류 이상의 유전체가 혼합되었을 때 경계면에 이온이 축적되어 일어나는 분극이다. 이들 분극은 완화 시간(relaxation time)이 느리기 때문에, 특히 본 실험에서 사용한 120 Hz와 1 kHz의 측정 주파수에서는 배향 분극과 계면 분극에 의한 주파수 의존성이 나타나게 된다.

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 배출 가스속에 알코올의 농도는 체내의 알코올 농도에 비례하게 된다. 실험에서는 혈중의 알코올을 대신할 증류수속에 혼합한 표준 알코올 수용액을 가지고 실험하였다. 한편 동일 온도에서 알코올은 물에 비해 증기압이 상대적으로 높기 때문에, 호흡 중에 배출되는 가스속에 알코올의 점유율은 증가하게 된다. 일반적으로 온도에 따른 증기압의 변화는 이론적으로 Clausius-Clapeyron식으로 구할 수 있다.

$$\log_{10} \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.30R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right] \quad (1)$$

여기에서 H_v 는 물 증발열, R 은 기체상수로서 1.99 cal/mole °K, T 는 절대온도, P 는 증기압을 나타낸다. 알코올과 물의 몰증발열(ΔH_v)은 각각 비등점인 78°C와 100°C에서 9.26 kcal/mole과 9.72 kcal/mole이며, 비등점에서 증기압은 1기압인 760 mmHg가 된다. 따라서 식 (1)에 의해 온도에 따른 증기압의 변화 곡선을 구하면 증기압은 온도에 대해 지수적으로 증가하며 알코올은 물에 비해 항상 높은 증기압을 갖게 된다. Fig. 4는 수용액의 온도를 25°C로 유지한 상태에서 측정된 결과이다. 25°C에서는 알코올과 물의 증기압이 미약하여 알코올 농도를 0.5%까지 증가하여도 초기치와 거의 차이가 나타나지 않게 된다.

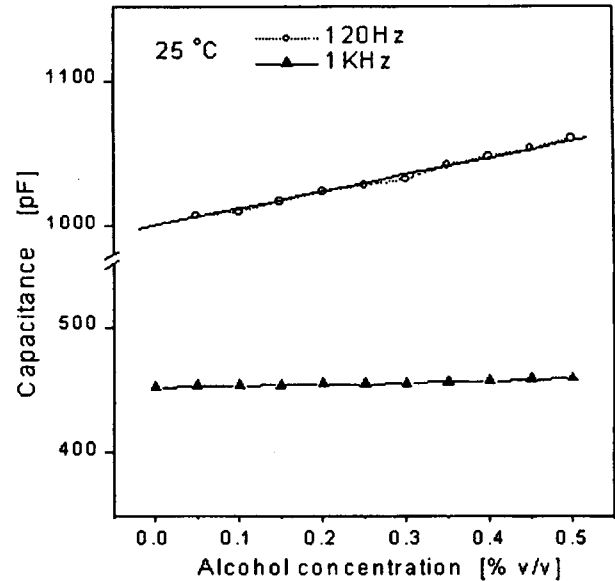


Fig. 4. Relation of capacitance to alcohol concentration.

Fig. 5는 수용액의 온도를 인간의 체온에 해당하는 36°C로 유지했을 때 측정된 결과로서, 곡선의 기울기와 변화폭이 25°C에 비해 증가함을 알 수 있다. 식 (1)을 통해 이 온도에서 구한 순수한 알코올과 물의 증기압은 각각 125와 50 mmHg 정도로, 여전히 물은 거의 증발량이 미약하지만 알코올은 증발량이 상당히 증가함으로써 배출 가스 속에서 알코올의 농도는 커지게 된다. 따라서 캐퍼시턴스의 변화는 주로 알코올 성분에 기인하는 것으로 간주할 수 있다. 또한 실리콘 웨이퍼속으로 알코올의 침투성이 매우 우수하기 때문에 물(수증기)보다는 알코올이 유전율에 커다란 영향을 미치게 된다.

이와 같이 센서에서 측정된 캐퍼시턴스는 수용액의 온도에 큰 의존성을 보인다. Fig. 6은 수용액의 온도가 45°C에서 측정된 결과이며, 알코올과 물의 증기압은 더욱 증가하고, 가스상태에

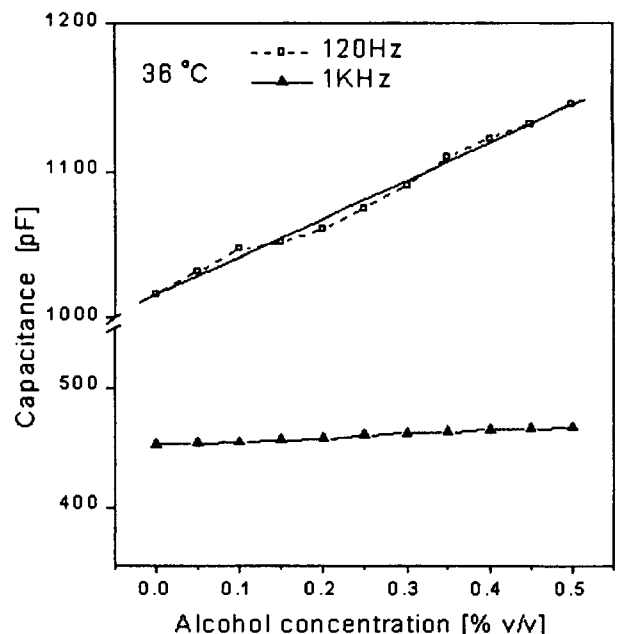


Fig. 5. Relation of capacitance to alcohol concentration measured at 36°C solution temperature.

서 알코올과 물이 차지하는 체적이 늘어남으로써 36°C에서 측정된 결과에 비해 캐퍼시턴스가 더 크게 증가하게 된다.

한편 온도에 비례하여 공통적으로 1 kHz보다 저주파인 120 Hz에서 증가율이 높게 나타나는 경향은 완화형 분산에 대한 디바이의 분산식¹²⁾으로부터 도출할 수 있다. 디바이에 의하면 복소유전율의 실수부는

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

으로 주어지며, 여기에서 완화시간(τ)는

$$\tau = \tau_0 \frac{(\epsilon_r + 1)}{(\epsilon_{\infty} + 2)} \quad (3)$$

$$\tau_0 = \frac{A}{kT} \quad (4)$$

로 정의된다. 여기에서 ϵ 은 높은 주파수에 대한 광학 유전율, ϵ_r 은 정전계에 있어서 정적 유전율, τ 는 영구쌍극자의 완화 시간, A 는 점도와 관련한 상수이다. 식 (2), (3)과 (4)의 디바이의 분산식에 의하면 완화형 분극에 의한 유전율은 주파수에 반비례하고 온도에 비례함을 알 수 있다. 본 실험에서도 동일 온도상에서 1 kHz에 비해 120 Hz에서 측정했을 때 캐퍼시턴스의 증가율이 높았으며, 또한 온도가 증가할수록 캐퍼시턴스의 증가율이 높아

지는 현상이 관측되었다.

결과적으로 수용액의 온도를 높일수록, 그리고 낮은 주파수에서 측정하였을 때 캐퍼시턴스의 변화폭은 증가하였다. 수용액의 온도를 25°C로 유지하여 120 Hz에서 측정하였을 때, 캐퍼시턴스의 변화 폭은 1.1%로 미약하였지만, 수용액의 온도를 체온과 같은 36°C로 유지하여 측정했을 때, 2.6%의 캐퍼시턴스의 증가가 관측되었으며, 온도를 높여 45°C에서 측정했을 때는 약 4.6%의 증가율이 관측되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 다공질 실리콘을 이용한 캐퍼시턴스형 알코올 가스 센서를 개발하고, 음주 측정용으로 그 가능성을 검토하였다. 실험은 증류수에 포함된 알코올의 농도를 0%에서 0.5%의 저농도 범위에 대해서 0.05%의 간격으로 상온에서 캐퍼시턴스의 변화를 측정하였다. 이때 수용액의 온도 의존성을 평가하기 위해 체온과 같은 36°C와 25 및 45°C로 유지한 상태에서 측정하였다. 수용액의 온도는 증기압과 유전 분산에 영향을 끼쳐 저주파에서 온도가 높을수록 캐퍼시턴스의 증가폭이 크게 나타났다. 45°C의 온도에서 120 Hz의 주파수로 측정하였을 때 0.1%의 알코올 농도의 증분에 대해 센서의 캐퍼시턴스가 4.6%의 증가율을 보였으며, 36°C에서는 2.6%의 증가율을 보여 양호한 감도가 관측되었다. 또한 저농도의 가스상태에서 측정하였기 때문에 히스테리시스 현상도 거의 나타나지 않았으며, 전체적으로 선형성도 우수한 것으로 관측되었다.

참고문헌

1. P. Millet, et. al., *J. of Appl. Electrochem.*, **26**, 933 (1996).
2. C. F. Mendenius, et. al., *Biotechnol. Bioeng.*, **29**, 941 (1987).
3. M. H. Reddy and A. N. Chandorkar, *Sensors and Actuators B*, **9**, 1 (1992).
4. L. Promsong and M. Sriyudthsak, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 504 (1995).
5. R. C. Anderson, et. al., *Sensors & Actuators A*, **21-23**, 835 (1990).
6. A. Richter, The 7th international conf. on solid-state sensors and actuators, 310 (1993).
7. 김성진, *한국센서학회지*, **8**, 32 (1998).
8. K. Watanabe, et. al., The 8th international conf. on solid-state sensors and actuators, 890 (1995).
9. W. Lang, et. al., *Sensors and Actuators A*, **51**, 31 (1995).
10. X. G. Zhang, S. D. Collins and R. L. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1561 (1989).
11. M. Ligeon, et. al., *J. Appl. Phys.*, **66**, 3814 (1989).
12. 김봉흡 편저, "전기전자재료", 문운당, (1992).

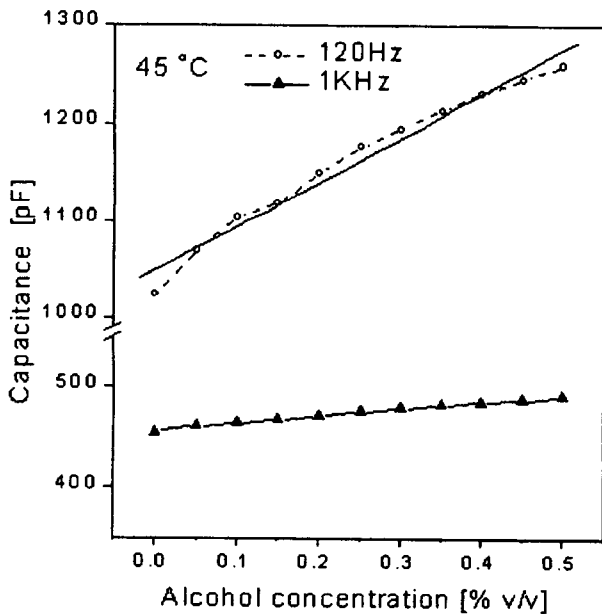


Fig. 6. Relation of capacitance to alcohol concentration measured at 45°C solution temperature.