

論文99-36D-9-5

# 다공질 실리콘 층을 이용한 정전용량형 알코올 센서 (Capacitance-type Alcohol Sensors using Porous Silicon Layer)

金 成 振 \*

(Seong-Jeen Kim)

## 요 약

다공질 실리콘 층을 이용한 정전용량형 알코올 센서를 제조하여 수용액 상태의 알코올(혹은 에탄올)농도를 측정하고 그 특성을 평가하였다. 알코올 중에서 술의 주성분인 에탄올은 실리콘 웨이퍼에 대해 침투성이 강하여 수용액 내에서 실리콘 웨이퍼를 가공할 때 반응을 촉진시키는 물질로서 자주 사용된다. 본 연구에서는 각각 25와 35%의 불화수소용액에서 만든 다공질 실리콘 층을 알코올 감지막으로 한 알코올 센서를 제작하여 0%에서 100%의 알코올 농도범위에 대해 감지 특성을 측정하였다. 그 결과, 10kHz 이상의 인가 주파수에 대해 빠른 응답속도 및 선형성 뿐만 아니라 양호한 재현성이 관측되었으며, 측정된 정전용량은 수용액 속의 알코올 농도가 증가할 때 다공질 실리콘 층의 전체 유전 상수가 감소하게 되어 반비례하는 관계가 관측되었다.

## Abstract

A capacitance-type sensor using porous silicon layer is developed to measure aqueous alcohol concentration. Since alcohol, so called ethanol, is very permeable into the silicon wafer, it is often used to help chemical reaction when the silicon wafer is processed under some aqueous solution. In this work, the sensing property was measured for the alcohol concentration from zero to near 100 percent with two types of samples with porous silicon layer formed in 25 and 35% HF solution, respectively. Good reliability as well as fast response time and good linearity were shown over 10kHz, and the measured capacitance was observed to be inverse to alcohol concentration due to the decrease of the whole dielectric constant in porous silicon layer.

## I. 서 론

단결정 실리콘이 간접 밴드갭 물질임에도 불구하고, 전기 화학 반응에 의해 형성한 다공질 실리콘 층으로부터 가시광 루미네선스<sup>[1]</sup>의 관측은 다공질 실리콘 층에 관한 연구의 새로운 전기가 되었다. 이때부터 다

공질 실리콘 층의 구조<sup>[2-3]</sup>, 광전특성<sup>[4]</sup>, 넓은 표면적을 활용한 각종 가스센서 및 마이크로 머시닝<sup>[5]</sup>에서 희생층(sacrificial layer)등으로 연구가 활발히 진행되었다. 특히 다공질 실리콘 층을 감지물질로 한 화학 센서에 대한 연구는 1990년에 습도센서<sup>[6]</sup>를 비롯하여 알코올 센서 등의 주로 가스 센서용으로 이루어지고 있으며, 넓은 표면적을 활용한 고감도 특성과 전형적인 실리콘 공정기술을 적용할 수 있어 마이크로-실리콘 집적화 센서로서 응용성이 높은 장점을 갖고 있다.

한편 현재까지 개발된 알코올 측정용 센서에는 백금을 이용한 전기 화학적 방식<sup>[7]</sup>과 금속 산화물 반도체

\* 正會員, 慶南大學校 電氣電子工學部

(Division of Electrical &amp; Electronics Engineering, Kyungnam University)

接受日字:1998年12月19日, 수정완료일:1999年7月23日

체를 이용한 표면 흡착에 의한 전도도 변화 방식<sup>[8]</sup> 등으로 나눌 수 있다. 전기 화학적 방식은 정확성이 우수하나 미소 신호에 대한 고가의 증폭회로가 요구되는 단점이 있으며, 반면에 금속 산화물을 이용한 전도도 변화 방식은 저렴하지만 감도 개선을 위해 수 백도로 가열하여 사용하고 있어 많은 전력소모를 야기하는 단점을 가지고 있다. 그리고 다공질 실리콘 층을 이용한 저항형 알코올 센서가 1995년도에 처음 발표<sup>[9]</sup>되었다. 산화물 반도체와 달리 상온에서 측정이 가능하며 표면에 흡착된 알코올의 기체 농도에 따라 전기 전도도의 변화를 감지하는 원리를 이용하였으나, 표면 저항형은 표면의 오염에 민감하며 별도의 온도 보상회로를 필요로 하는 단점들을 가지고 있다.

본 연구에서는 표면 저항형 대신에 정전용량형 다공질 실리콘 알코올 센서를 제조하여, 식품 제조 공정에서 수용액 상태의 알코올 농도를 측정하기 위한 센서로서 그 특성을 평가하였다. 정전용량형은 알코올 수용액이 웨이퍼 내부로 침투성이 강하므로 단순히 표면에서 흡착효과를 이용하는 것보다 체적을 이용할 수 있어 감도가 개선되고 표면의 오염에 민감하지 않는 장점들이 기대된다.

II. 소자 제작

본 실험에서는 다공의 크기가 작고 다공율 (porosity)이 50% 내외로 유효 표면적이 작은 단점이 있지만, 기계적인 강도가 높은 마이크로형 다공질 실리콘 층을 형성하기 위해 저항율이 아주 낮은 0.02 Ω cm대의 4인치 p<sup>+</sup>-형 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 마이크로형 다공질 실리콘 층은 그 위에 사진식각 공정을 위한 사진 감광막을 입히거나, CVD공정으로 질화막이나 산화막을 도포하거나, 금속 박막을 증착하여도 다공질 층이 쉽게 부서지지 않고 내부로 침투하는 물질의 양이 거의 무시할 수 있을 만큼, 후속 공정에 거의 영향을 받지 않을 정도로 기계적 안정도가 좋은 것으로 알려져 왔다<sup>[10]</sup>.

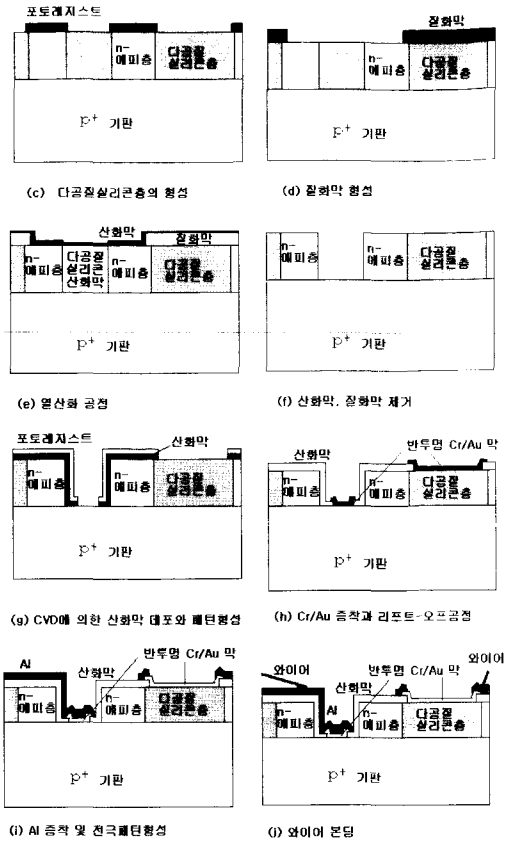
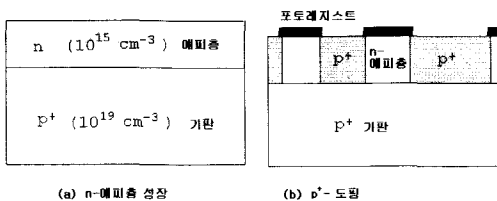


그림 1. 알코올센서를 제조하기 위한 공정도  
Fig. 1. Process for fabricating an alcohol sensor.

첫 번째 공정으로 그림 1(a)와 같이 고농도 p<sup>+</sup> 단결정 웨이퍼위에 인(phosphor)으로 도핑한 n-에피층을 성장하였다. 도핑 농도가 낮을수록 반응 선택성이 증대되지만, 기판으로부터 오토 도핑의 영향을 고려하여 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>정도로 도핑하였고, 1050℃의 온도에서 0.2μm/min의 속도로 두께가 약 3μm가 되도록 성장하였으며, 에피 층의 두께는 SRP(spreading resistance profile) 장비로 측정하였다. N-에피층은 후속 공정에서 도핑 농도와 도판트의 종류에 의한 선택적 다공질 실리콘 층을 형성할 때, 다공질 형성을 억제하는 층의 역할을 하게 되며, 또한 형성된 다공질 실리콘 층의 두께를 결정하게 된다. 에피층 위에는 그림 1(b)와 같이 국부적으로 다공질 실리콘 층을 형성하기 위해 이온 주입법으로 붕소(boron)를 단위 면적당 10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>정도로 주입하고, 질소가스 분위기 속에서 1000℃의 온도에서 1시간동안 어닐링을 진행하여, 최소 비저항이 대략적으로 0.01Ωcm이 되도록 조절하였다. 결과적으로 시료의 표면은 p<sup>+</sup>와 n-영역으로 나누

어지게 되며, 양극반응 과정을 통해 다공질 층은 반응 선택성에 의해 p<sup>+</sup>에 우세하게 형성된다. 본 연구에서는 그림 1(c)와 같이 효과적으로 p<sup>+</sup> 영역에만 다공질 실리콘 층이 형성되도록 도핑농도에 따른 다공질층 형성의 선택성과 함께 불화수소용액에 강한 포토 레지스트를 마스크막으로 사용하여 국부적으로 다공질층을 형성하는 방법을 이용하였다.

포토레지스트가 덮혀있는 시료는 49%의 불화수소에 에탄올을 각각 1:1과 7:3으로 혼합한 25와 35%의 불화수소용액을 만든 후에 양극 반응셀에서 약 13mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 2분간의 양극 반응(anodic reaction)에 의해 다공질 실리콘 층을 형성하였다. 실리콘은 친수성이 아니어서 양극반응의 진행을 원활하게 하기 위해 에탄올을 첨가한다.

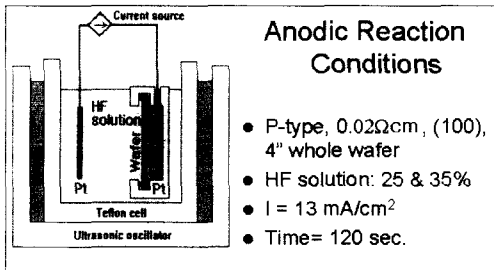


그림 2. 양극 반응셀의 구조와 양극반응조건  
Fig. 2. Structure of anodic reaction cell and anodic reaction conditions for forming porous silicon layer.

그림 2는 실험에서 사용한 양극 반응 셀의 구조와 양극 반응조건을 나타낸 것이다. 부식성이 강한 불화수소 용액을 사용하므로 양극 반응셀은 테프론으로 제작하였다. 다공질 실리콘 층이 형성된 후에는 그림 1(d)와 같이 질화막을 웨이퍼 전체에 도포하였으며, 질화막은 다음 공정인 산화막을 성장하는 공정에서 감습 지역인 일부 다공질 실리콘 층위에 산화막이 형성되지 않도록 차단막 역할을 한다. 도포된 질화막을 마스크를 이용하여 일부 다공질 실리콘 층의 영역을 제외하고는 에칭한 다음, 그림 1(e)와 같이 습식 열산화법으로 산화막을 성장하였다. 이 과정에서 열산화공정에 노출된 다공질 실리콘 층은 짧은 시간에도 표면 깊숙히 산화 다공질 실리콘막으로 변환된다. 이렇게 열산화 과정에서 형성된 표면의 산화막과 산화 다공질 실리콘 층은 그림 1(f)와 같이 희석된 불화수소용액(BOE:buffered oxide etchant)속에 담구어서 제거하

고, 보호막으로 사용된 질화막을 제거함으로써 시료는 고농도 기판층이 외부로 노출된 형태가 된다. 또한 표면에 감습부인 다공질 실리콘 층이 드러나게 되므로, 외부와 차폐시키기위해 그림 1(g)와 같이 PECVD법으로 산화막을 5000 Å의 두께로 도포하였다. 여기에서 PECVD 공정은 도판트의 재분포에 영향을 주지 않도록 저온공정으로 온도가 700°C에서 진행하였다. 그리고 나서 사진식각 공정을 통해 콘택구멍(contact holes)과 감습 창을 연 후에 그림 1(h)와 같이 크롬(Cr)과 금(Au)으로 두께가 300 Å 이하의 반투명전극이 형성되도록 진공증착하였고, 증착된 후에 리프트-오프 방법으로 필요없는 금속을 제거하였다. 그리고 나서 그림 1(i)와 같이 외부 전극에 연결하기 위해 알루미늄으로 전극 패드를 만들고 최종적으로 그림 1(j)와 같이 와이어 본딩을 진행하여 알코올 센서를 완성하였다. 완성된 시료의 상부 단면도는 그림 3과 같으며 상부에 두 전극을 갖으면서 메사형 구조가 된다.

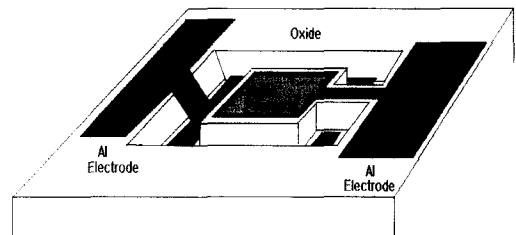


그림 3. 완성된 센서의 상부 단면도  
Fig. 3. Diagram of the alcohol sensor.

### III. 결과 및 고찰

다공질 실리콘 층으로 침투한 알코올 수용액은 알코올 농도에 따라 다공질 실리콘 층을 포함한 유전체의 총 유전상수를 변화시켜 정전용량의 변화를 일으킨다. 시료는 다공질 실리콘, 산화막, 알코올, 물 및 기공이 혼재된 유전체로서 총 유전 전화율(dielectric susceptibility:  $\chi$ )은 각 성분마다 전화율( $\chi_i$ )과 차지하는 체적비( $\sigma_i$ )에 따라서 다음과 같이 근사적으로 나타낼 수 있다.

$$\chi = \sum \chi_i \sigma_i \quad (1)$$

정전계에서 실리콘의 유전상수는 12, 산화막의 유전상수는 3.9, 순수한 알코올과 물은 각각 25와 80의 유전상수 값을 갖으며, 주파수의 변화에 따라 저주파수

에서는 배향 분극 뿐만 아니라 경계면 분극(interfacial polarization)들이 유전상수에 영향을 끼치게 된다. 본 실험에서는 각각 25 및 35%의 불화수소 용액 속에서 형성된 두 종류의 다공질 실리콘 층을 감지 물질로 한 센서를 제작하여 120Hz, 1kHz, 10kHz 및 100kHz의 인가 주파수에 대해서 LCR Meter를 이용하여 알코올의 농도에 따른 정전용량의 변화를 측정하였다. 낮은 주파수에서 측정할수록 측정된 정전용량의 크기는 증가하지만 반면에 경계면 분극의 영향에 의해 유전 분산 (dielectric dispersion)효과가 커서 측정값의 재현성이 좋지 않았다.

완성된 알코올센서는 내부에 약 5mm<sup>2</sup>의 감지영역과 주변에 차단막으로 사용된 산화막으로 차단되어 있다. 실험은 내부 감지영역에 피펫을 이용하여 약 0.1cc의 알코올 수용액을 적신 후에 진행되었다.

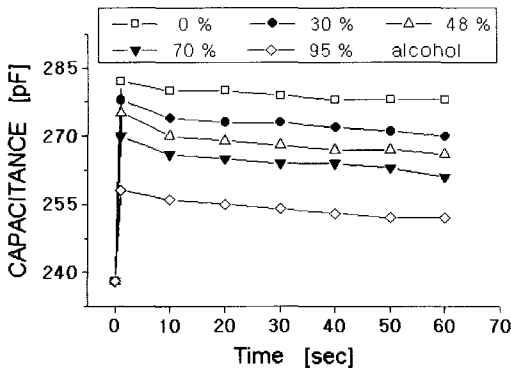


그림 4. 25%HF용액에서 만든 시료에 대한 알코올 반응 특성

Fig. 4. Response characteristics for alcohol concentration measured from samples formed in 25% HF solution.

그림 4는 25% 불화수소용액에서 형성된 다공질 실리콘 층으로 된 시료에 대해 10KHz의 주파수에서 시간경과에 대한 정전용량의 변화를 측정하는 것이다. 시료의 표면에 알코올 수용액이 접촉되면서 바로 급격하게 정전용량이 증가하였으며, 그 최대치는 알코올농도에 반비례하였다. 이와 같이 알코올이 다공질 실리콘 층 속으로 강한 침투성을 갖기 때문에 응답 속도가 빠르게 나타났으며, 알코올 농도가 증가하면서 정전용량이 감소하는 이유는 상대적으로 물의 체적 비율이 낮아지면서 전체 유전상수가 감소하여 알코올 농도에 반비례하는 것으로 해석된다. 그리고 1분동안 매 10초가 경과할 때마다 측정된 정전용량에는 알코올 농도에 대

해 반전되는 일이 없이 큰 변화가 나타나지 않았다. 또한 미약하나마 시간이 경과하면서 조금씩 정전용량이 감소하는 것은 휘발성이 강한 알코올의 증발에 기인한 것을 추정된다.

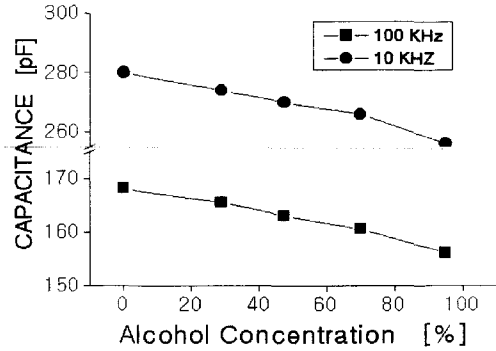


그림 5. 25% HF용액에서 만든 시료에 대한 10 과 100kHz에서 측정된 알코올농도에 대한 정전용량의 변화곡선

Fig. 5. Dependence of the capacitance on alcohol concentration measured in 10 and 100 kHz from samples formed in 25% HF solution.

그림 5는 10초가 경과했을 때 측정된 정전용량을 알코올 농도와 인가주파수에 대한 관계를 나타낸 것으로 대체로 선형적인 특성이 관측되었다. 이는 기존의 다공질 실리콘 층을 이용한 습도센서인 경우 저습에서는 완만하게 변하는 반면에 고습에서는 급격히 상승하는 결과에 비해 선형성이 양호함을 알수 있었다. 100kHz에서 측정된 결과는 10kHz에서 측정된 결과에 비해 일반 유전체에서 볼 수 있는 것처럼 정전용량의 크기가 감소하였다.

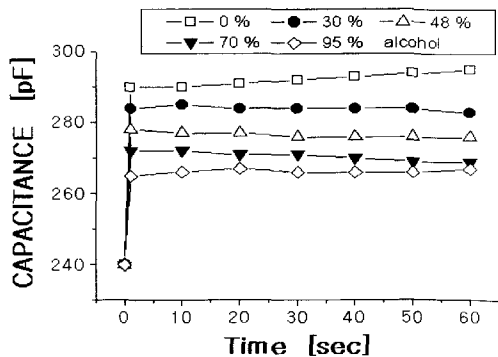


그림 6. 35%HF용액에서 만든 시료에 대한 알코올 반응 특성

Fig. 6. Response characteristics for alcohol concentration measured from samples formed in 35% HF solution.

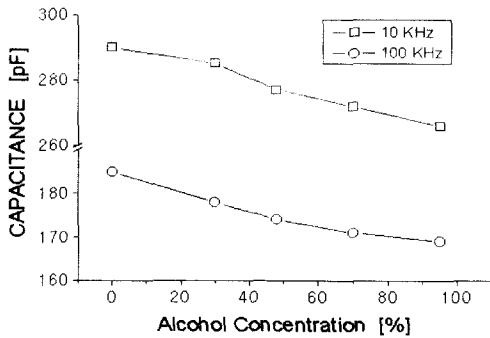


그림 7. 35% HF용액에서 만든 시료에 대한 10과 100kHz에서 측정된 알코올농도에 대한 정전 용량의 변화곡선

Fig. 7. Dependence of the capacitance on alcohol concentration measured in 10 and 100 kHz from samples formed in 35% HF solution.

그림 6과 7은 35% 불화수소용액에서 만든 시료에 대한 결과로서 25%의 시료와 거의 유사한 양상을 보였다. 불화수소 용액의 농도는 다공질 실리콘 층의 구조에 영향을 주는 요인 중에 하나로서 불화수소의 농도가 증가할수록 (반대로 첨가된 에탄올의 농도가 낮을수록) 형성된 다공질 실리콘 층의 다공도(porosity)는 감소하는 것으로 알려져 왔다. 다공질 실리콘 층의 다공도가 감소하면, 상대적으로 물 혹은 습기 및 알코올에 비해 유전상수가 낮은 실리콘이 차지하는 체적이 증가하게 되면서 식(1)에서 나타낸 것처럼 전체적으로 정전용량은 줄어 들게 된다. 따라서 25%의 시료는 35%의 시료보다 더 큰 정전용량 값을 갖게 된다. 이와 같은 현상은 1kHz이하의 저주파수에서 측정했을 때 뚜렷하게 나타났으나 주파수가 증가하면서 경계면 유전분극의 효과가 줄어들게 되어 두 시료에서 측정된 정전용량은 크게 감소하여 두 시료로부터 측정된 정전 용량에는 큰 차이가 나타나지 않았다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 수용액 상태에서 알코올의 농도 측정이 요구되는 주류 제조, 식품회사 및 실험실 단위에서 수요가 기대되는 알코올 센서를 제조하여 그 특성을 측정하였다. 센서는 알코올에 대해 빠른 침투성을 보이는 다공질 실리콘 층을 감지막으로 이용하였으며 정전용량형으로 제작하였다. 실험은 0에서 95%까지 알코올의 농도를 변화시켜 측정하였으며, 10kHz이상의 주파수에서 센서의 감지 특성은 빠른 응답 속도와 함

께 양호한 재현성과 알코올농도에 반비례하는 선형 특성곡선을 얻을 수 있었다. 그리고 불화수소용액의 농도를 각각 25%와 35%으로 달리하여 형성한 다공질 실리콘 층으로 된 센서의 특성을 비교한 결과, 1kHz 이하의 주파수에서는 25%의 시료에서 다공도의 증가로 인해 35%의 시료보다 큰 정전용량이 관측되었지만, 주파수가 10kHz이상에 측정된 경우에는 유전분산에 의해 그 차이가 거의 나타나지 않았다.

#### 참 고 문 헌

- [ 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 ] Edited by J.C. Vial and J. Derrien, "Porous Silicon Science and Technology", published in Springer-Verlag, (1995).
- [ 3 ] R. L. Smith and S. D. Collins, "Porous silicon formation mechanisms", J. Appl. Phys., Vol. 71, pp. R1-R22 (1992).
- [ 4 ] W. Lang, P. Steiner and F. Kozlowski, "Porous silicon electroluminescent devices", J. Luminescence, Vol. 57, pp. 341-349 (1993).
- [ 5 ] P. Steiner and W. Lang, "Micro-machining applications of porous silicon", Thin Solid Films, Vol. 255, pp. 52-58 (1995).
- [ 6 ] R.C. Anderson, et. al., "Investigations of porous silicon for vapour sensing", Sensors & Actuators, A21-23, pp. 835-839 (1990).
- [ 7 ] P. Millet, et. al., "A solid polymer electrolyte-based ethanol gas sensor", J. of Appl. Electrochem., Vol.26, pp.933-937 (1996).
- [ 8 ] L. Promsong and M. Sriyudthsak, "Thin tin-oxide film alcohol-gas sensor", Sensors and Actuators, Vol. B24-25, pp.504-506 (1995).
- [ 9 ] K. Watanabe, et. al., "Organic vapor sensitivity in a porous silicon device," The 8th international conf. on solid-state

sensors and actuators, pp.890-893 (1995).  
 [ 10 ] W. Lang, et. al., "Porous silicon: a novel

material for microsystems", Sensors and Actuators, Vol. A51, pp.31-36 (1995).

---

저 자 소 개

---



金 成 振(正會員)

1961년1월16일생. 1983년 고려대학  
 교 전기공학과 졸업, 1985년 동대학  
 원 석사과정 졸업, 1993년 동대학원  
 박사과정 졸업, 1994-1999년 현재  
 경남대학교 전기전자공학부 조교수.  
 주관심분야는 반도체 센서 및 센서  
 집적화