

Site Binding Model 을 이용한 pH-ISFET 의 해석

서 화 일 이 중 현 손 병 기
 경북대학교 전자공학과

Theoretical Analysis of pH-ISFET
 Using the Site Binding Model

*Hwa-il Seo, Jong-Hyun Lee, Byung-Ki Sohn
 Dept. of Electronics, Kyungpook National University

Abstract

Theoretical analysis was performed to understand the sensing mechanism of pH-ISFET by using the site binding model.

The calculated pH-φ relationship showed good fittings with the experimental results.

2. pH-ISFET에 대한 site binding model의 적용

Site binding model 은 콜로이드 화학에서 도입된 이론으로서 1973년 Yates³⁾에 의해 처음으로 보고되었다. 이는 감지막 표면에서 이온이 흡탈착한다는 것에 근거를 둔 것으로서 이온이 확산해 들어가기 힘든 수소이온 감지막 측 금속산화물의 이온감지기구를 설명하는데 매우 유효하다. 그림 1은 금속 산

1. 서 론

ISFET (ion sensitive field effect transistor) 는 용액중의 각종 이온 농도를 측정하는 반도체 이온 센서이다. 이는 기존의 이온 센서인 ISE (ion selective electrode) 에 비해 빠른 응답 속도, 극소형, 규격화 가능, 높은 입력 임피던스 및 낮은 출력 임피던스 등 많은 장점을 가진다.

1970년 Bergveld¹⁾에 의해서 신경 생리학적 측정물 위해 ISFET가 고안된 이래, 많은 사람들에 의해 활발히 연구가 진행되어 왔다. 그러나 연구의 대부분이 실험적인 면에 치중하였고, ISFET의 이온 감지 기구에 대해서는 단순히 ISE에 적용되면 Nernst 식을 그대로 사용해 왔던 것이 사실이다. 하지만 고전적인 Nernst 식은 실제 ISFET의 실험적 결과와 일치되지 않고 있으며, ISFET에서 감지막의 종류에 따라 나타나는 여러가지 특성의 차이를 설명할 수 없다. 따라서 ISFET에 맞는 새로운 이론의 정립이 필요하다.

본 연구에서는 이온의 표면 흡탈착 이론과 전기 이중층 이론에 바탕을 둔 site binding model²⁾을 이용하여 pH-ISFET의 수소 이온 농도와 계면 전위와의 관계를 구하였다. 그리고 이를 computer로 simulation하여 ISFET의 실험적 결과를 해석하고, ISFET의 이온 감지 기구로서 site binding model의 적용 타당성을 검토하였다.

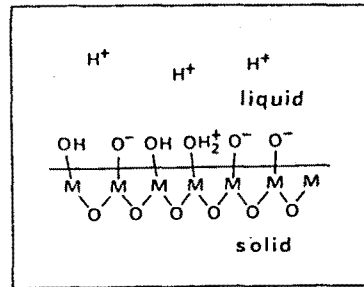
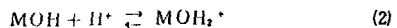
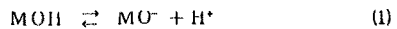


그림 1. 금속 산화물 감지막 표면에서의 수소이온의 흡탈착

화물 감지막 계면에서 수소이온들의 흡탈착을 나타낸 것이다. 감지막 표면에서 다음과 같은 수소이온의 흡탈착 현상을 가정하고 있다.



여기서 MO는 금속산화물 감지막을 나타내며 MO⁻는 감지막 표면에서 이온의 흡탈착할 수 있는 Site이다. 감지막 표면의 전하가 서로 상쇄되어 영이 되는 pH 값을 pH_{pzc}라 하면 pH > pH_{pzc} 일 때는 식 (1)의 반응이 주로 일어나고, pH < pH_{pzc} 일 때는 식 (2)의 반응이 주로 일어난다. 식 (1), (2)의 반응에서 산 평형상수 K_a의 역기 평형상수 K_b라 정의하면

아래와 같이 표현된다.

$$K_a = \frac{[MO^-] [H^+]_s}{[MOH]} \quad (3)$$

$$K_b = \frac{[MOH_2^+]}{[MOH] [H^+]_s} \quad (4)$$

여기서 $[MOH]$ 는 MOH의 결합상태인 site의 수를 나타내며 $[H^+]_s$ 는 용액-감지막 계면에서의 수소이온의 농도를 나타낸다. 이 평형상수 K_a , K_b 는 감지막의 성질을 결정짓는 주된 인자가 된다. 이온의 분포가 Boltzmann 통계에 따른다고 가정하면 다음과 같이 된다.

$$[H^+]_s = [H^+] \exp(-q\phi/KT) \quad (5)$$

여기서 $[H^+]$ 는 용액에서의 수소이온농도를 나타내고, ϕ 는 용액과 감지막 표면까지의 전위차를 나타낸다. 한편 감지막 표면에서의 site 총수 N_s 와 전하량 σ_o 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$N_s = [MO^-] + [MOH] + [MOH_2^+] \quad (6)$$

$$\sigma_o = q([MOH_2^+] - [MO^-]) \quad (7)$$

식 (3)~(7)을 결합하면 용액의 수소이온농도 $[H^+]$ 와 계면전위 ϕ 와 σ_o 의 관계를 N_s , K_a , K_b 로 나타낼 수가 있다.

그림 2는 용액과 감지막 계면에서 전기이중층 구조를 간략화

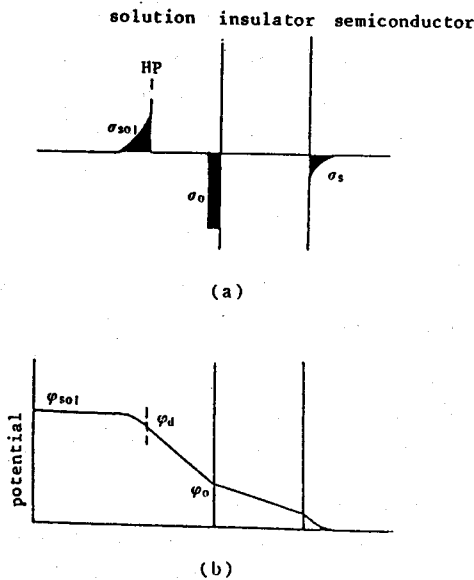


그림 2. 용액-감지막 계면에서의 전하 및 전위분포

(a) 전하분포 (b) 전위분포

하여 그린 것으로 (a)는 전하분포를, (b)는 전위분포를 나타내고 있다. 그림에서 σ_d 는 용액에서의 확산층의 전하밀도, σ_s 는 반도체내의 전하밀도를 나타낸다. 또한 ϕ_{sol} 는 용액내부의 전위, ϕ_d 는 Helmholtz plane의 전위, ϕ_o 는 감지막표면의 전위이다. 계면전위 ϕ 는 감지막 표면과 용액내부 사이의 전위차로서 그림 2를 이용하면 $\phi = (\phi_d - \phi_{sol}) + (\phi_o - \phi_d)$ 와 같이 표현된다. 그러나 $(\phi_d - \phi_{sol})$ 항은 그다지 크지 않으므로 ϕ 는 다음과 같이 된다.

$$\phi = \sigma_o / C_H \quad (8)$$

여기서 C_H 는 Helmholtz plane에서의 용량이다. 결국 식 (3)~(7)에서 구한 ϕ , $[H^+]$, σ_o 의 관계식과 식 (8) 및 $pH = -\log [H^+]_s$ 임을 이용하면 최종적인 pH- ϕ 의 관계식을 구할 수

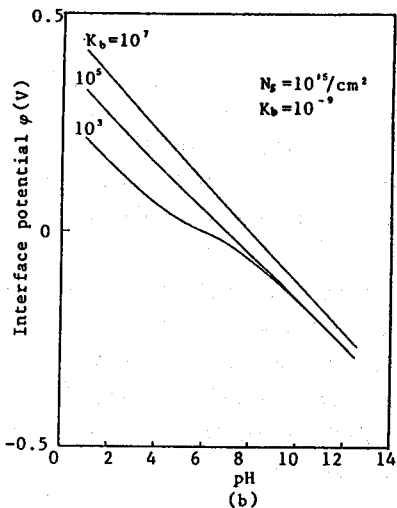
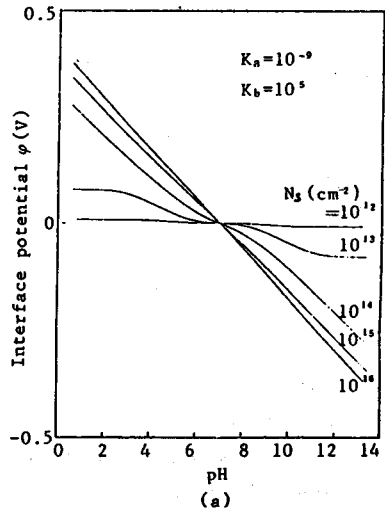


그림 3. Site binding model에 의해 계산된 pH- ϕ 관계

(a) N_s 가 변수인 경우
(b) K_b 가 변수인 경우

이다.

그림 3은 위에서 구한 pH-φ의 관계를 simulation한 결과로서 (a)는 N_s , (b)는 K_b 를 변수로 한 경우이다. 이때 C_H 값으로서 $20 \mu F/cm^2$ 을 택하였다.⁴⁾ 그림 (a)에서 $N_s = 10^{13}$ 일 경우 saturation 현상이 일어남을 알 수가 있다. 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 site binding model에 의한 ISFET의 감지 특성은 $\beta = N_s \sqrt{K_a K_b} = \infty$ 일 때 감도는 최대가 되는데 이 최대 감도가 곧 Nernst 식 (상온 수소이온 경우 59 mV/pH)의 값이 된다. 이는 매우 재미있는 사실이며 고전적 Nernst식과 site binding model에 의한 pH-φ식이 무관하지 않다는 것을 나타낸다.

이렇게 구해진 pH-φ 관계는 역함수를 포함하는 복잡한 형태이며 유도과정이 간단하지 않으므로 상세한 과정은 생략하였다.⁵⁾

3. 실험적 결과의 해석 및 site binding model의 타당성

(1) Si_3N_4 gate ISFET의 분석

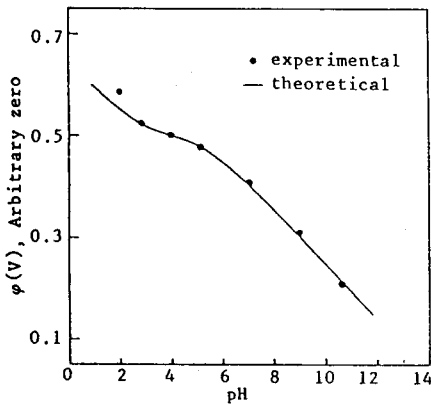


그림 4. Si_3N_4 gate ISFET에서 이론치와 실험치의 비교

그림 4는 본 실험실에서 조사한 Si_3N_4 gate pH-ISFET의 특성을 site binding model로서 해석한 것이다. 이때 자 변수의 값은 $N_s = 5 \times 10^{14}/cm^2$ 일 때 $K_a = 10^{-7}$, $K_b = 10$ 으로 실험치와 이론치가 거의 일치함을 알 수 있다. 그런데 이 변수의 값은 Si_3N_4 보다는 SiO_2 에 가까운 특성을 나타내고 있다. 표 1에 이미 알려진 SiO_2 의 N_s , $pH_{pzc} (= -\log(K_a/K_b)^{1/2})$,

표 1.

	다른문헌의 보고 ⁶⁾	본연구에서 해석한값
N_s	$5 \times 10^{14}/cm^2$	$5 \times 10^{14}/cm^2$
pH_{pzc}	1.5 ~ 3.8	4
ΔpK	6 ~ 8	6

$\Delta pK (= -\log(K_a K_b))$ 의 값과 본 연구에서 해석에 이용된 값들을 비교해 나타내었다.⁶⁾ 매우 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있다. 이는 사용한 Si_3N_4 감지막의 표현이 산화되어 SiO_2 에 가까운 상태로 변하지 않았나를 의심케 한다. 이를 확인하기 위해 Si_3N_4 감지막의 표면상태를 AES(Auger Electron Spectroscopy)로 분석하였다. 그림 5는 이를 나타낸 것으로 상당히 큰 산소 peak가 나타남을 알 수 있다.

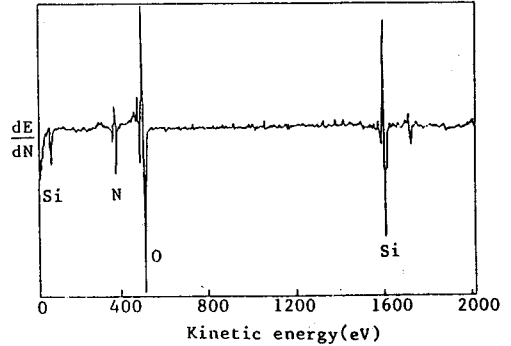


그림 5. Si_3N_4 감지막의 AES 분석

이는 ISFET의 이온감지기구로서 site binding model의 적용 타당성을 충분히 입증한다.

그림 6은 이렇게 표면이 산화된 Si_3N_4 감지막을 HF로 처리하여 산화층을 제거한 후의 실험적 결과를 해석한 것이다.

이때 $\beta (= N_s \sqrt{K_a K_b}) = 1.6 \times 10^{11}$ 이며 본래의 Si_3N_4 감지막 특성으로 회복됨을 보이고 있다.

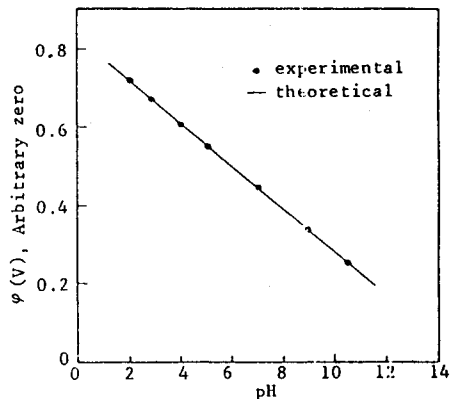


그림 6. HF처리후의 Si_3N_4 gate ISFET에서 이론치와 실험치의 비교

(2) Ta_2O_5 및 ZrO_2 gate pH-ISFET 분석

그림 7은 Ta_2O_5 및 ZrO_2 감지막 pH-ISFET의 실험적 결과를 site binding model로서 해석한 것이다. 이때 변수

4. 결 론

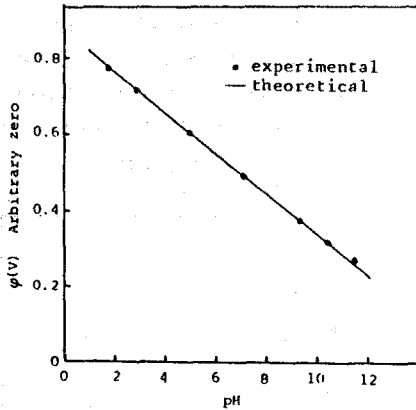
이온의 표면 흡탈착 이론과 전기 이중층 이론에 바탕을 둔 site binding model로서 pH-ISFET의 실험적 결과를 해석하고, ISFET의 이온감지기구조에서 이 model의 적용타당성을 조사하였다.

Si_3N_4 , Ta_2O_5 , ZrO_2 gate ISFET의 실험적 결과를 해석한 결과 실험치와 이론치가 거의 일치하였고 site binding model이 pH-ISFET의 이온감지기구조에서 매우 유효함을 확인하였다.

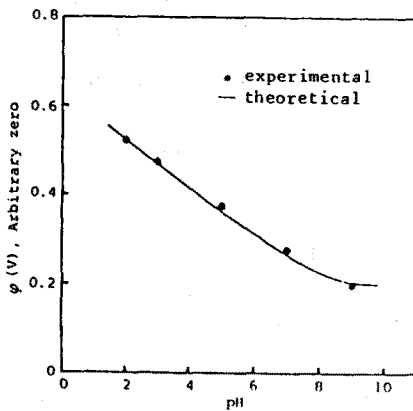
확산현상이 주요하지 않은 모든 무기물 감지막에 대해 site binding model이 적용 가능할 것이다.

5. 참고 문헌

1. P. Bergveld, "Development of an ion sensitive solid state device for neurophysiological measurement," IEEE Trans., BME-17:70-71, 1970.
2. 中嶋秀尚, 江刺正高, 松尾正之, "有機膜 게이트 ISFET의 pH응답과 高分子吸着의影響", 日本化學會誌, 10:1499-1508, 1980.
3. D.E. Yates, S. Levine, and T.W. Healy, "Site binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface; J. Chem. Soc. Faraday trans, 70:1807-1818, 1974.
4. A.V.D. Berg, P. Bergveld, P.N. Reinhoudt, and E.J.R. Sudhölter, "Sensitivity control of ISFETs by chemical surface modification," Sensors and Actuators, 8:129-148, 1985.
5. H.I. Seo, J.H. Lee, B.K. Sohn: to be published
6. L. Bousse, N.F. De Rooij, and P. Bergveld, "Operation of chemically sensitive field effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface," IEEE Trans., ED-30:1263-1270, 1983.



(a)



(b)

그림 7. Ta_2O_5 및 ZrO_2 gate ISFET에서 이론치와 실험치의 비교
(a) Ta_2O_5 gate ISFET
(b) ZrO_2 gate ISFET

는 Ta_2O_5 감지막의 경우 $N_s = 10^{15}/\text{cm}^2$ 일때 $K_a = 10^{-9}$, $K_b = 10^8$ 이었으며 ZrO_2 경우 $N_s = 10^{16}/\text{cm}^2$ 일때 $K_a = 10^{-12}$, $K_b = 10^8$ 이었다. 실험적 결과와, 해석결과가 잘 일치함을 알 수 있다.

이상에서 site binding model을 적용함으로써 pH-ISFET가 Nernst식 보다 통상 낮은 감도를 나타내는 현상과 pH- ϕ 관계에서의 비직선성, 감지막 종류에 따른 특성의 차이를 설명할 수 있다.

이상의 결과로서 site binding model이 pH-ISFET의 이온감지기구조에서 적합함을 알 수 있다.