

세 가지 다른 구조로 제작된 LPCVD Si₃N₄ 센서 소자의 pH 감지특성의 비교분석

신백균¹, 이능현², 임헌진³, 김진식⁴, 박강식⁵, 조기선⁶, 이덕출¹
¹인하대학교 전자전기공학부, ²경원대학교, ³대구공업대학, ⁴국방품질관리소, ⁵대덕대학, ⁶유한대학

A comparative investigation of pH-sensing properties of LPCVD Si₃N₄ sensors configured in three different structures

Paik-Kyun Shin¹, Neung-Heon Lee², Heon-Chan Im³, Jin-Sik Kim⁴, Kang-Sik Park⁵, Ki-Seon Cho⁶, Duck-Chool Lee¹
¹Dept. of Elec. Eng. Inha Univ., ²Kyungwon Univ., ³Taegutech, ⁴DQAA, ⁵Daeduck College, ⁶Yuhan College

Abstract - Si₃N₄ 박막을 동일한 공정 파라미터로 저압 화학기상증착법(LPCVD)으로 증착하고, IS, LOCOS-IS 및 ISFET의 세 가지 각각 다른 구조로 하여 용액 중 pH 농도 감지용 센서소자를 제작하였다. 이 세 가지 다른 센서소자에 대하여 pH 농도변화에 따른 감지도, 감지 특성곡선의 선형성, 히스테리시스 등 주요 특성을 각각 조사한 후 비교 분석하였다. LOCOS-IS 구조의 pH 센서는 ISFET 구조의 pH 센서와 유사한 우수한 제반 pH 감지특성을 보였으나, 간단한 IS 구조의 pH 센서는 이들에 비해 상대적으로 열악한 pH 감지특성을 보였다. 동일 공정으로 제작된 Si₃N₄ 박막으로 제작되었음에도 불구하고 간단한 IS 구조의 pH 센서의 비교적 열악한 특성을 보이는 원인을 규명하기 위하여, pH 농도 변화에 따른 C-V 특성 변화에 의한 pH 감지특성 조사의 IS 및 LOCOS-IS 구조의 정전용량의 변화를 비교하고 고찰하였다.

1. 서 론

이온감지 전계효과트랜지스터(Ion Sensitive Field-Effect Transistor; 이하 ISFET라 함)는 이온전극(Ion Selective Electrode; 이하 ISE라 함)의 멤브레인의 화학물질 감지특성과 MOSFET의 임피던스 변환특성을 조합한 마이크로 화학센서이다.¹⁾ ISFET은 기존의 ISE에 비해 빠른 응답특성을 보이고 디바이스 크기가 미소하며 출력 임피던스가 작은 장점이 있어 활발히 연구되고 있다.^{2,3)}

FET를 기반으로 한 집적회로 디바이스의 전체 공정은 생산비용이 고가이며 긴 시간이 소요되므로, 핵심이 되는 감지층의 이온감지 특성은 간단한 절연체-실리콘(Insulator-Silicon; 이하 IS라 함) 구조로 조사하고 있다.^{4,5)} 이와 같이 연구된 감지층이 우수한 감지성, 선택성 및 장기안정성을 보인다면, 비로소 후속 FET 공정을 수행하여 다양한 구조의 ISFET으로 제작된다. 비록 IS 및 ISFET 구조의 시편이 동일한 공정 파라미터로 제작된 감지층으로 제작되었다 하더라도, IS 구조로 된 시편은 ISFET 구조로 된 시편과 비교할 때 선형성, 히스테리시스 및 안정성 등의 특성에서 열악하다. 따라서 IS 구조로 제작된 시편에서 얻어진 결과를 토대로 ISFET 구조를 완성할 때, 그러한 차이의 원인이 무엇인가를 규명하여야 한다.

본 연구에서는 IS 구조로 제작된 센서를 측정하여 얻어진 pH 감지특성을 ISFET 구조로 된 센서로 제작하기 위해서 필수적인 특성 구현의 가능성을 조사한다. pH 감지물질로는 우수한 pH 감지특성을 보이며 보고된 silicon nitride 박막을 LPCVD 공정으로 제작하였으며, 이를 IS, LOCOS-IS 및 ISFET의 세 가지 다른 구조의 센서로 제작하였다. 이들의 주요한 pH 감지특성을 비교 분석하여, 서로 다른 감지특성의 원인을 규명하였다.

2. 측정결과 및 고찰

2.1 특성측정결과

세 가지 다른 구조로 제작된 센서 소자들의 pH 농도 감지특성은 측정용액을 0.5 pI 단위로 pH 3에서 pH 11로 적정하였다가 다시 pH 11에서 pH 3으로 적정하여 조사하였다. 그림1과 2는 동일한 공정 파라미터로 제작된 IS, LOCOS-IS 및 ISFET 구조의 pH 감지특성 및 그 감지특성의 히스테리시스 특성을 나타내고 있다. 감지물질인 silicon nitride는 대기 중 및 용액 중에서 수 [nm] 두께의 자연산화층을 갖고 있으며, 이에 의해서 pH 감지특성이 열화되므로, 각각의 구조에 대하여 5% HF 용액으로 에칭 한 것과 에칭하지 않은 것의 특성을 조사하였다.

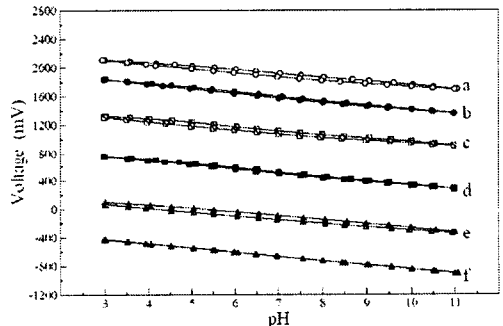


그림1 IS, LOCOS-IS 및 ISFET 구조의 pH 감지특성
 a)IS(에칭 없음) b)IS(에칭 함)
 c)LOCOS-IS(에칭 없음) d) LOCOS-IS(에칭 함)
 e)ISFET(에칭 없음) f)ISFET(에칭 함)

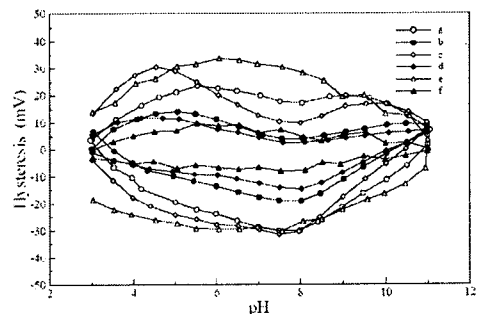


그림2 IS, LOCOS-IS 및 ISFET 구조의 히스테리시스
 a)IS(에칭 없음) b)IS(에칭 함)
 c)LOCOS-IS(에칭 없음) d) LOCOS-IS(에칭 함)
 e)ISFET(에칭 없음) f)ISFET(에칭 함)

그림1에 나타난 바와 같이 silicon nitride를 감지층으로 하여 제작된 IS, LOCOS-IS 및 ISFET 구조는 센서 구조의 차이에 관계 없이 silicon nitride 표면을 5% IIF 용액으로 에칭한 샘플은 에칭하지 않은 샘플에 비하여 전압값이 낮아짐을 볼 수 있다. silicon nitride의 표면은 SiOH 및 SiNH₂의 표면사이트로 구성된다. 5% IIF 용액으로 silicon nitride의 표면을 에칭함으로써 SiOH 사이트는 제거되며, 에칭 후에도 표면에 존재하는 SiNH₂ 사이트가 pH 농도에 따라 변화하는 silicon nitride의 표면 전위 형성에 보다 큰 역할을 함을 알 수 있다. 그 효과에 의하여 silicon nitride의 flat band 전압이 변화하였으며, 그림1에 나타난 전압값이 전압축을 따라 이동함을 볼 수 있다. 또한 각 구조의 센서 샘플 중 5% IIF 용액으로 에칭하여 표면의 자연산화층을 제거한 샘플의 pH 농도변화에 따른 전압값의 변화 곡선이 pH 3-pH 11 구간과 pH 11-pH 3을 왕복할 때 보이는 차이 즉, 히스테리시스가 에칭하지 않은 샘플보다 더 작음을 알 수 있다. 이러한 히스테리시스 특성은 보다 명확하게 보여주는 것이 그림2 이다.

그림2에 나타난 바와 같이 5% IIF 용액으로 표면을 에칭한 ISFET 센서 샘플이 가장 작은 히스테리시스 폭을 보인다. 5% IIF 용액으로 표면을 에칭한 LOCOS IS 구조가 ISFET 구조 샘플과 유사한 히스테리시스 크기를 보인 반면, 5% IIF 용액으로 에칭한 IS 구조의 샘플은 다른 두 가지에 비해 현저히 큰 히스테리시스를 보이고 있으며, 이것은 센서의 감지특성이 역활함을 보이는 결과가 된다. 동일한 공정으로 제작된 silicon nitride를 감지층으로 하였음에도 불구하고 센서 구조에 따라 pH 감지특성에 현저한 차이를 보임을 알 수 있다. 5% IIF 용액으로 에칭하지 않은 샘플 중에서는 구조에 따라 별다른 특성 차이를 보이지 않음을 볼 수 있으며, 따라서 silicon nitride의 표면층에 성장한 자연산화층의 영향이 각 구조에 따른 영향을 상쇄함을 알 수 있다.

본 연구에서는 IS 및 LOCOS-IS 구조의 pH 감지특성을 C-V 특성이 측정용액의 pH 농도변화에 따라 수평으로 이동하는 폭을 측정함으로써 조사한다. 이러한 방식의 특성평가 방식에서는 C-V 특성곡선이 오로지 수평으로만 이동하는 것, 즉 전압축으로만 변이하는 것을 정제로 한다. 이것을 확인하기 위하여 pH 적정시의 각 pH 값에서 정전용량값의 최대치(C_{max})의 변화 추이를 조사하였다. 그 변화 추이를 그림 3에 5% IIF로 에칭하지 않은 IS 및 LOCOS-IS 구조에 대해서, 그림 4에 에칭한 IS 및 LOCOS-IS 구조에 대해서 나타내었다.

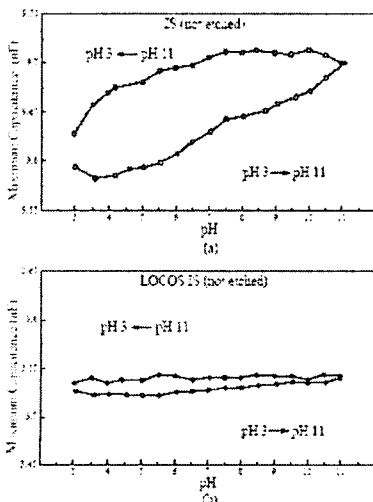


그림3 5% IIF 용액으로 에칭하지 않은 IS 및 LOCOS-IS 구조의 정전용량 최대값(C_{max})의 변화

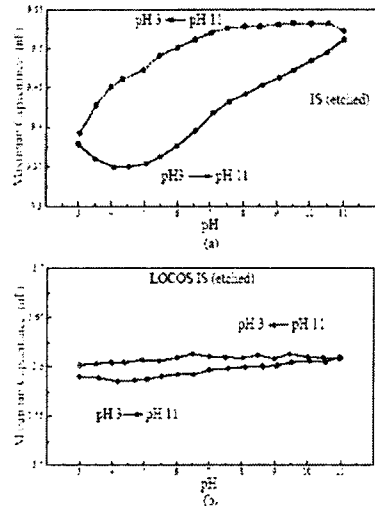


그림4 5% IIF 용액으로 에칭한 IS 및 LOCOS-IS 구조의 정전용량 최대값(C_{max})의 변화

그림3 및 그림4에 나타난 바와 같이 C-V 특성곡선에서 정전용량의 최대값 C_{max}가 pH 적정시에 정전용량의 축으로도 변화한다는 것은 센서가 pH 농도변화에 따른 진성특성변화 이외의 반응을 나타남을 의미하며, 이는 본 연구에서 수행한 특성평가법에서는 측정 에러로 나타난다고 볼 수 있다.

LOCOS-IS 구조의 센서 샘플은 간단한 IS 구조의 센서 샘플에 비해 C_{max}의 변화가 현저히 작음을 볼 수 있다. IS 구조의 센서 샘플의 C_{max} 변화치는 0.2 [nF] 정도 인데 반하여, LOCOS-IS 구조의 센서 샘플의 C_{max} 변화치는 약 0.02 [nF]로 거의 1/10 수준이다. 한편, C_{max} 변화값이 5% IIF 용액으로 에칭을 했으나 아니냐에 무관하게 LOCOS-IS 구조의 센서 샘플에서 현저히 작음을 볼 수 있다.

2.2 고찰

실제 pH 특성의 측정시에는 측정용액과 감지물질인 silicon nitride의 유효 접촉면적의 미세한 변화를 수반할 수 밖에 없다. 위에서 보여지는 C_{max}값의 수직방향으로의 변이는 측정 결과의 에러요인으로 작용한다. 그러한 C_{max} 값의 수직축으로의 이동이 LOCOS-IS 및 ISFET 구조에서는 센서의 제작공정시에 미리 silicon nitride가 측정용액과 접촉하는 면적을 정의되는 것에 따라 현저히 작았음을 유추해 볼 수 있다.

Mikolajick 등은 pH 감지특성 및 히스테리시스 특정시의 에러가 C-V 곡선의 수직이동에 기인함을 보고하고 있으며, pH 7에서 그에 따른 히스테리시스 에러값을 약 10[mV]로 계산하였다.⁶¹ 본 연구에서 측정된 pH 7에서의 히스테리시스 특성을 조사한 결과 5% IIF 용액으로 에칭한 IS 구조의 히스테리시스 폭은 5% IIF 용액으로 에칭한 LOCOS-IS 구조의 히스테리시스 폭보다 약 6-10[mV] 정도 컸다. 반면에, 그림 3 및 4에서 보는 바와 같이 IS 구조는 5% IIF 용액 에칭 여부에 관계없이 LOCOS-IS 구조보다 현저히 큰 C_{max} 값의 변화를 보였다. 또한 에칭을 한 IS 센서 샘플과 에칭하지 않은 IS 샘플, 그리고 에칭을 한 LOCOS-IS 샘플과 에칭하지 않은 LOCOS-IS 샘플 사이에는 C_{max} 값의 차이가 거의 없었다. 이것은 그림1 및 2에 나타난 결과와 상반되는 것이다.

따라서 C_{max} 값의 변화가 감지물질 자체의 특성에 기인하는 것이 아니라 센서의 구조에 기인함을 의미한다. 감지물질의 pH 감지특성 중에서 히스테리시스 특성은

신뢰성 있는 센서소자의 구현에 있어서 가장 중요한 요소이다. 세 가지 다른 구조로 제작된 silicon nitride pH 센서는 25 [°C]에서 거의 Nernstian 값인 59.1 [mV/dec]에 근접하는 평균 감지도를 보였다. 따라서 본 연구에서 보고된 세 가지 다른 센서들의 감지특성의 크기는 실용화가 가능한 수준을 보이고 있다. 이와 반대로 각 구조들이 보이는 히스테리시스 크기의 차이는 실제 응용시에 반드시 해결해야 할 과제라 하겠으며, LOCOS-IS 및 ISFET 구조로 구현된 silicon nitride pH 센서 샘플은 우수한 히스테리시스 특성을 보였다.

3. 결 론

pH 3~pH 11의 구간에서 IS 구조 및 LOCOS-IS 구조의 C-V 특성 곡선이 수직축인 정전용량 축방향으로 이동하는 현상은 히스테리시스 특성의 변화로 나타났으며, 이는 pH 감지특성 측정상의 에러로 나타났다. 이러한 정전용량 값의 변화는 LOCOS-IS 구조 및 ISFET 구조의 센서 샘플의 제작 공정시에 LOCOS 마스크 공정에 의해 pH 감지박막인 silicon nitride가 측정용액과 접촉하는 면적을 미리 정의한 결과로 현저히 감소시킬 수 있었으며, 간단한 IS 구조 샘플에 비하여 월등히 우수한 히스테리시스 특성을 달성할 수 있었다.

각 센서 구조가 보이는 pH 감지특성의 차이는 감지물질이 다름에 기인하는 것이 아니라, 센서의 구조의 차이에 기인함을 알 수 있었다. 따라서, 간단한 IS 구조로 감지물질의 감지특성을 연구한 결과를 토대로 ISFET 마이크로 센서소자를 제작할 수 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] P. Bergveld, "Development, Operation and Application of the Ion Sensitive Field-Effect Transistor as a Tool for Electrophysiology", IEEE Trans. on Biomed. Eng., BME 19, No.5, p.342-351, 1972
- [2] T. Matsuo, M. Esashi, "Methods of ISFET Fabrication" Sensors and Actuators, 1, p.77-96, 1981
- [3] W. Moritz et al., "ISFET Combination pH/pF for the fast Determination of very low Fluoride Concentrations using Acid Solutions", Sensors and Actuators, B13-14, p.217-220, 1993
- [4] T. Matsuo et al., "pH-ISFETs using Al₂O₃, Si₃N₄ and SiO₂ gate Thin Films", IEEE Trans. on Electron Devices, ED-26, No.11, p.1856-1857, 1979
- [5] L. Bousse et al., "Comparison of the Hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH-sensing Insulators", Sensors and Actuators, B-17, p.157-164, 1994
- [6] T. Mikolajick et al., "The pH sensing Properties of Tantalum Pentoxide Films fabricated by Metal Organic Low Pressure Chemical Vapor Deposition", Sensors and Actuators, B44, p.262-267, 1997