

# ISFET 이온감지기구의 Site Binding 모형 확장과 그 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 수소이온 감지막에의 적용

(Extension of the Site Binding Model for Ion Sensing Mechanism  
of ISFET and Its Application to the Hydrogen  
Ion Sensing Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Membrane)

徐 華 一,\* 權 大 赫,\* 李 鍾 玄,\* 孫 炳 基\*

(Hwa Il Seo, Dae Hyuk Kwon, Jong Hyun Lee and Byung Ki Sohn)

### 要 約

ISFET의 이온감지기구를 규명하기 위하여 이온의 흡탈착에 근거를 둔 site binding 모형을 발전시켰다. 이 모형을 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막을 갖는 pH-ISFET의 경우에 적용한 결과 여러가지 실험결과를 잘 해석할 수 있었다. 공기중 장기간 보관된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막의 특성열화가 Si-O site의 증가에 기인함과 그 감지막표면을 HF 처리한 결과 제작초기특성이 재현됨은 Si-O site의 감소와 Si-N site의 증가관련으로 잘 해석될 수 있었다.

### Abstract

A site binding model for the ion-sensing mechanism has been developed on the base of adsorption and desorption of ions at the surface of the ion-sensing membrane. Various experimental results and phenomena, as applied this model to the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ion-sensing membrane of pH-ISFET, were able to be analyzed well. The degradation of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> membrane kept long in air is due to the increase of Si-O sites. And a surface treatment, with a HF solution, of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kept in air had made a sensitivity improvement in the initial fashion of Ni<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. This means that the Si-O sites were much reduced by the HF surface treatment so that the sensitivity can be recovered in the initial fashion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### I. 서 론

\*正會員, 慶北大學校 電子工學科  
(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)  
接受日字: 1988年 8月 2日  
(※ 본 연구는 과학기술처의 연구비 지원으로 이루어진 "ISFET에 관한 연구"의 일부임.)

ISFET<sup>(1~2)</sup> (ion sensitive field effect transistor)는 용액중의 각종 이온농도를 측정하는 반도체 이온 센서이다. 이는 기존의 이온센서인 ISE (ion selective electrode)와 MISFET (metal-insulator-semiconductor FET)를 결합한 것으로서 ISE의 이온감지

및 이온선택 특성과 FET의 전장효과 및 집적회로공정기술에 의한 제조 등 많은 장점을 가진다. 그리고 FET형 센서의 기수로서 크게 각광을 받고 있다.

ISFET의 이온감지기구에 대해서는 대부분 ISE에 적용되던 Nernst 식<sup>[3]</sup>을 사용해 왔다. 하지만 고전적인 Nernst 식은 실제 ISFET의 실험결과와 일치되지 않고 있으며, ISFET에서 감지막의 종류에 따라 나타나는 여러가지 특성의 차이를 설명하기에는 너무 확립적이다. 그래서 ISFET 이온감지기구의 보다 명확한 설명을 위한 새로운 이온감지이론의 출현이 절실하게 요청되고 있다.

지금까지 보고된 ISFET의 이온감지기구는 크게 이온의 확산설과 표면흡탈착설로 구분할 수 있다. Revesz<sup>[4]</sup>에 의해 제안된 바 있는 확산설은 수소이온이 감지막을 확산해 들어가 계면전하를 변화시켜 ISFET의 문턱전압을 변화시킨다는 것이다. 그리고 De Rooij<sup>[5]</sup>도 이 주장을 지지하였다. 그러나 ISFET의 빠른 응답 특성 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막이 SiO<sub>2</sub> 감지막보다 높은 감도를 가지는 것 등을 설명하기 어렵다. 감지막의 상태에 따라 표면층에서 어느 정도의 이온확산현상은 일어날 수 있으며 이것이 ISFET의 느린 drift의 원인이라고 생각된다.<sup>[6]</sup>

표면흡탈착설은 보통 site binding 모형 혹은 site dissociation 모형으로 일컬어 지고 있다. 콜로이드 화학에서 발전된 이론으로서 Yates<sup>[7]</sup>가 처음으로 보고한 이모형은 Siu,<sup>[8]</sup> Bousse<sup>[9]</sup>에 의해 ISFET에의 적용이 검토되었다.

수소이온 감지막으로는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 금속산화물계와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 있다. 금속산화물계 감지막이 수소이온을 감지하는 것은 O site라고 알려져 있다. 그러나 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막의 수소이온 감지원리는 아직 확실히 밝혀지지 않고 있으며, 막연하게 Si-O site 때문이 아닌가 여겨져왔다. 이것은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 표면이 상온 공기중 혹은 용액내에서 쉽게 산화되며, 다른 수소이온 감지막이 모두 금속산화물계로서 수소이온과 반응하는 것이 M-O(metal-oxide) site 라는 사실에서 비롯된 것이다. 그러나 SiO<sub>2</sub>와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pH 응답 특성은 서로 판이하다. 따라서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막의 pH 응답에 Si-O site 외에 Si-N site가 영향을 끼치는 것으로 생각된다.

1987년 Harame<sup>[10]</sup>은 처음으로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막에 대해 Si-O 및 Si-N site가 존재한다고 가정하고 site binding 모형으로써 이론적 해석을 시도하였다. 그러나 표면이 산화된 상태의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막에 대한 해석을 하지 못했고, Si-O, Si-N site의 수 등 변수의 설정에서도 그 근거를 제시하지 못했다.

본인들은 이미 이온감지에 한 종류의 site만이 기여하는 경우에 대해 site binding 모형 이론식을 유도하고 이를 이용해 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> 감지막에 대해 이론적 해석을 한 바 있다.<sup>[11]</sup> 본 논문에서는 이를 확장하여 두 종류의 site를 가지는 감지막에 대해 적용할 수 있는 site binding 모형 이론식을 유도하고 이를 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 ISFET에 적용하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막의 시간에 따른 특성의 변화 및 HF 처리에 의한 특성의 개선을 설명하였으며, 이론적 해석에 사용된 변수의 타당성을 AES 분석을 통해 조사하였다.

## II. ISFET 동작원리

ISFET는 그 구조가 MISFET와 유사하며 MISFET의 게이트금속에 해당하는 부분을 기준전극, 용액, 감지막으로 대체한 구조를 갖는다.

그림 1은 ISFET의 개략도를 나타낸 것으로 Sol.은 측정용액이며, R. E.는 기준전극(reference electrode)이다.

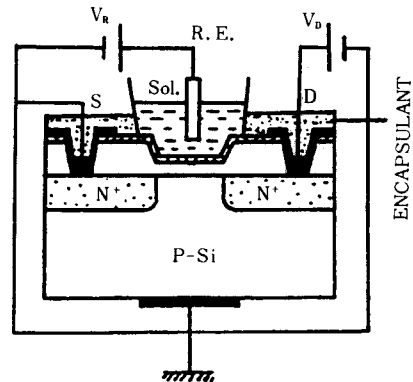


그림 1. ISFET의 개략도  
Fig. 1. Schematic diagram of ISFET.

용액중의 특정이온과 감지막이 반응하여 전기화학적 전위차를 발생하게 되는데 이 전위차는 이온농도의 함수이며 ISFET의 문턱전압을 변화시키게 된다 따라서 용액내의 이온농도 변화가 드레인 전류의 변화를 나타내게 되며 이 변화를 측정하여 용액속의 특정 이온농도를 알 수 있다.

pH-ISFET의 경우 용액과 감지막 반응에서 발생하는 전기화학적 전위차  $\phi$ 는 수소이온농도의 함수가 된다.

$$\phi = f(\text{pH}) \tag{1}$$

그리고 MISFET의 문턱전압식과 식(1)을 이용하여 ISFET의 문턱전압을 구하면 다음과 같다.

$$V_T^* = V_{RL} - \phi - \frac{Q_I + Q_B}{C_I} + 2\phi_F + \phi_{rs} \quad (2)$$

여기서  $V_{RL}$ 은 기준전극과 용액계면의 전위차,  $Q_I$ 는 게이트 절연층의 단위 면적당 전하,  $Q_B$ 는 공핍층의 단위 면적당 전하,  $C_I$ 는 게이트 절연층의 단위 면적당 전기용량,  $\phi_F$ 는 Fermi 전위, 그리고  $\phi_{rs}$ 는 기준전극과 반도체의 일함수차이이다.  $V_{RL}$  및  $\phi_{rs}$ 가 이온농도의 함수가 아니라면 식(1)과 (2)에 의해

$$V_T^* = a - f(\text{pH}) \quad (3)$$

로 표현할 수 있다. 여기서  $a$ 는

$$a = V_{RL} - \frac{Q_I + Q_B}{C_I} + 2\phi_F + \phi_{rs} \quad (4)$$

로서 상수로 볼 수 있다. 따라서 ISFET의 드레인 전류  $I_D$ 는 다음과 같이 된다.

$$I_D = \beta(V_R - a + f(\text{pH}) - \frac{1}{2}V_D) V_D \quad (5)$$

(불포화 영역)

$$I_D = \frac{1}{2}\beta(V_R - a + f(\text{pH}))^2 \quad (6)$$

(포화 영역)

$$I_D = \beta(V_R - a + f(\text{pH})) V_D \quad (7)$$

(선형영역)

여기서  $V_R$ 은 기준전극 전압 그리고  $V_D$ 는 드레인 전압을 나타낸다.

식 (5),(6) 및 (7)에서  $I_D$  및  $V_D$ 를 일정하게 하면  $V_R$ 이  $\phi$ 의 함수가 됨을 알 수 있다. 이러한 측정방법을 null balance 방법이라 하며 본 논문에서는 이 방법으로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 ISFET의 pH에 따른  $\phi$ 의 변화를 측정하였다.

### III. Site Binding 모형에 의한 pH- $\phi$ 관계

본 장에서는 두 종류의 감지 site를 가지는 감지막에 대해 식 (1)의 pH와 계면전위차  $\phi$ 와의 관계를 site binding 모형으로 구하고자 한다.

그림 2는 S, T 두 종류의 site가 존재하는 감지막에서 수소이온의 흡탈착을 간략하게 나타낸 것이다.

감지막표면에서 다음과 같은 수소이온의 흡탈착을 가정할 수 있다.

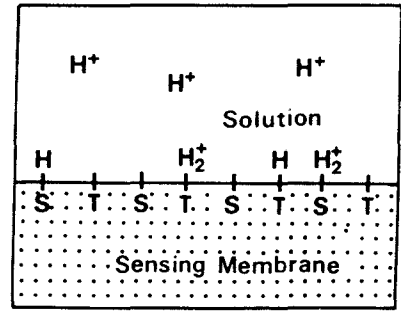


그림 2. 감지막 표면에서의 수소이온의 흡탈착  
Fig. 2. Adsorption and desorption of hydrogen ions at the surface of sensing membrane.



여기서 S, T는 감지막에서 수소이온이 흡탈착할 수 있는 site를,  $\text{H}_s^+$ 는 용액-감지막 계면에서의 수소이온을 나타낸다.

먼저 S site에 의한 식 (8),(9)반응의 경우만을 고려하기로 하자. 식 (8),(9)의 반응에서 산평형상수  $K_{sa}$ 와 염기 평형상수  $K_{sb}$ 를 정의하면 아래와 같이 표현된다.

$$K_{sa} = \frac{[\text{S}^-][\text{H}^+]_s}{[\text{SH}]} \quad (12)$$

$$K_{sb} = \frac{[\text{SH}_2^+]}{[\text{SH}][\text{H}^+]_s} \quad (13)$$

여기서  $[X]$ 는 X의 결합상태인 site 밀도를 나타낸다. 이 평형상수는 이온이 얼마나 site에 흡탈착하는가 하는 정도를 나타내며 감지막의 성질을 결정짓는 중요한 인자가 된다. 용액에서 이온의 분포가 Boltzmann 통계에 따른다고 가정하면 다음과 같이 된다.

$$[\text{H}^+]_s = [\text{H}^+] \exp(-q\phi/kT) \quad (14)$$

$[\text{H}^+]$ 는 용액 bulk에서의 수소이온 농도를 나타내고,  $\phi$ 는 용액 bulk와 감지막표면사이의 전위차를 나타낸다. 또한  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $T$ 는 절대온도를 나타낸다

한편 감지막표면에서의 총 S site 밀도  $N_s(\text{cm}^{-2})$ 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$N_s = [\text{S}^-] + [\text{SH}] + [\text{SH}_2^+] \quad (15)$$

그리고 S site에서의 net charge  $X_s$ 를

$$X_s = \frac{[SH_2^+]-[S^-]}{N_s} \quad (16)$$

와 같이 정의하면 식 (12)~(16)으로부터

$$A[H^+]^2 + B[H^+] + C = 0 \quad (17)$$

여기서

$$A = (1 - X_s) K_{sa} \quad (18)$$

$$B = -X_s \frac{K_{sa}}{K_{sb}} \exp(q\phi/kT) \quad (19)$$

$$C = -(1 + X_s) \frac{K_{sa}^2}{K_{sb}} \exp(2q\phi/kT) \quad (20)$$

가 되고, 곧

$$[H^+] = \frac{\left\{ \frac{X_s}{K_{sb}} + \left[ \left( \frac{X_s}{K_{sb}} \right)^2 + 4(1 - X_s) \frac{K_{sa}}{K_{sb}} \right]^{1/2} \right\} \exp(q\phi/kT)}{2(1 - X_s)} \quad (21)$$

를 얻을 수 있다. 또한  $K_s = (K_{sa} K_{sb})^{-1}$  이라 정의하고  $pH = -\log[H^+]$  임을 이용하면 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$2.303(pH_{spzc} - pH) = \frac{q\phi}{kT} + \ln G_s \quad (22)$$

여기서  $pH_{spzc}$  는 S site 에서 전하가 서로 상쇄되어 "0" 이 되는 pH 값(즉  $[S^-] = [SH_2^+]$  일때의 pH 값) 으로서

$$pH_{spzc} = -\log \left( \frac{K_{sa}}{K_{sb}} \right)^{1/2} \quad (23)$$

이고,

$$G_s = \left( \frac{K_s}{4} \right)^{1/2} \frac{X_s + \left[ \frac{4}{K_s} + X_s^2 \left( 1 - \frac{4}{K_s} \right) \right]^{1/2}}{(1 - X_s)} \quad (24)$$

이다.

T site 에 대해서도 같은 방법으로 다음 수식을 얻을 수 있다.

$$2.303(pH_{tpzc} - pH) = \frac{q\phi}{kT} + \ln G_T \quad (25)$$

여기서  $pH_{tpzc}$  와  $G_T$  는 다음과 같다.

$$pH_{tpzc} = -\log \left( \frac{K_{Ta}}{K_{Tb}} \right)^{1/2} \quad (26)$$

$$G_T = \left( \frac{K_T}{4} \right)^{1/2} \frac{X_T + \left[ \frac{4}{K_T} + X_T^2 \left( 1 - \frac{4}{K_T} \right) \right]^{1/2}}{(1 - X_T)} \quad (27)$$

한편 그림 3 은 ISFET 의 게이트 부분에서의 전하 및 전위분포를 간략화하여 나타내고 있다( $pH > pH_{spzc}$  경우). 그림에서 HP는 Helmholtz plane,  $\sigma_d$ 는 용액에서의 확산층의 전하밀도,  $\sigma_s$ 는 반도체내의 전하밀도를 나타낸다. 또한  $\phi_{so1}$ 은 용액내부의 전위,  $\phi_d$ 는 Helmholtz plane 의 전위 그리고  $\phi_0$ 는 감지막 표면의 전위이다.

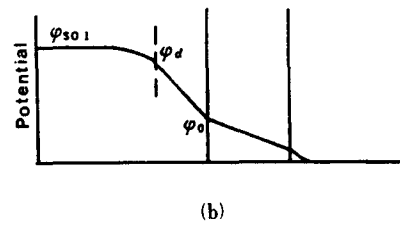
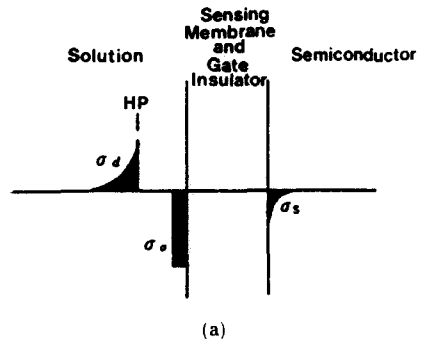


그림 3. ISFET 게이트 부분에서의 전하 및 전위분포  
(a) 전하분포 (b) 전위분포  
Fig. 3. Charge and potential distribution at the gate part of ISFET.  
(a) Charge distribution, (b) Potential distribution.

계면전위차는 감지막 표면과 용액내부 사이의 전위차로서

$$\phi = (\phi_d - \phi_{so1}) + (\phi_0 - \phi_d) \quad (28)$$

이다. 그러나 일반적으로  $(\phi_0 - \phi_d) \gg (\phi_d - \phi_{so1})$  이므로

$$\phi \approx \phi_0 - \phi_d = \frac{-\sigma_d}{C_H} \quad (29)$$

와 같이 된다. 여기서  $C_H$ 는 용액과 감지막 계면에서의 단위 면적당 capacitance 이다. Charge neutrality로부터

$$\sigma_a + \sigma_o + \sigma_s = 0 \quad (30)$$

이어야 한다. 그리고 감지막이 포함된 insulator의 두께에 비해 HP와 감지막사이의 두께가 매우 작으므로  $\sigma_s$ 는 무시할 수 있어서

$$\sigma_a \approx -\sigma_o \quad (31)$$

가 된다. 따라서  $\sigma_o$ 가 감지막 표면에서의 총 전하량을 임을 고려하면  $\phi$ 는

$$\phi = \frac{\sigma_o}{C_H} = \frac{([SH_2^+] - [S^-]) + ([TH_2^+] - [T^-])}{C_H} \quad (32)$$

와 같다.

이제 두 종류의 site에 의한 반응이 결합된 최종적인 pH와  $\phi$ 와의 관계를 구하기 위해서는 각기 구한 식 (22), (25) 및 식 (32)의 수식이 연결되어야 한다.

식 (22)~(27)로부터

$$\frac{G_T}{G_S} = \left[ \frac{K_{sa} K_{Tb}}{K_{Ta} K_{Sb}} \right]^{1/2} \quad (33)$$

$$X_S = \frac{G_S^2 - 1}{G_S^2 + \sqrt{K_S} G_S + 1} \quad (34)$$

$$X_T = \frac{G_T^2 - 1}{G_T^2 + \sqrt{K_T} G_T + 1} \quad (35)$$

의 관계를 얻을 수 있다. 그리고  $f_s = N_s/N_{tot}$ ,  $f_T = N_T/N_{tot}$ 라 하면 감지막 표면에서의 총 net charge X는

$$X = \frac{([SH_2^+] - [S^-]) + ([TH_2^+] - [T^-])}{N_{tot}} = f_s X_s + f_T X_T \quad (36)$$

이다.

두 종류의 site를 가지는 감지막에 대해 pH- $\phi$  관계를 얻기 위해서는 먼저  $X_s$ 를 변수로 잡고 식 (24)에 의해  $G_s$ 를 구한 다음, 식 (33)을 이용해  $G_T$ 를 구하고 (이 때  $K_s$ ,  $K_T$ ,  $N_s$ ,  $N_T$  등은 주어진 값들임.), 이  $G_T$ 를 식 (35)에 대입하여  $X_T$ 를 구한 다음,  $X_s$  및  $X_T$ 를 식 (36)에 대입하여 총 net charge X를 구한다. 그러면 계면전위차  $\phi$ 는 식 (32)에 의해

$$\phi = \frac{q N_{tot} X}{C_H} \quad (37)$$

와 같이 구해진다.

이렇게 구한  $\phi$ 값을 식 (22)나 식 (25)에 대입하면 이때의 pH 값을 구할 수 있다. 즉  $X_s$ 를 매개변수로 하여 pH와  $\phi$ 와의 관계가 얻어진다.

그림 4는 위에서 구한 pH- $\phi$  관계를 이용해 S site만 존재할 경우, T site만 존재할 경우 그리고 S, T site가 반반씩 존재할 경우를 simulation한 결과이다. 이때 변수는 A curve의 경우  $N_s = 10^{15}/cm^2$ ,  $K_{sa} = 10^{-9}$ ,  $K_{sb} = 10^5$ , B curve의 경우  $N_T = 10^{15}/cm^2$ ,  $K_{Ta} = 10^{-12}$ ,  $K_{Tb} = 10^5$  이었으며, C curve의 경우는  $N_s = 5 \times 10^{14}/cm^2$ ,  $N_T = 5 \times 10^{14}/cm^2$ , 그리고 평형상수의 값은 A, B curve의 경우와 같다.

S나 T site가 하나만 존재하는 감지막의 경우 pH- $\phi$  관계에서 감도가 낮고 비직선성이 심한 등 특성이 좋지 않음을 알 수 있다. 그러나 S, T site가 같이 존재할 경우 감도면에서나 직선성면에서 모두 특성이 우수해 짐을 볼 수 있다. 이는 매우 중요한 사실로서 특성이 좋지 못한 site라도 같이 존재할 경우 서로의 특성을 보완하여 감도, 직선성 등이 좋게 된다는 것을 의미한다.

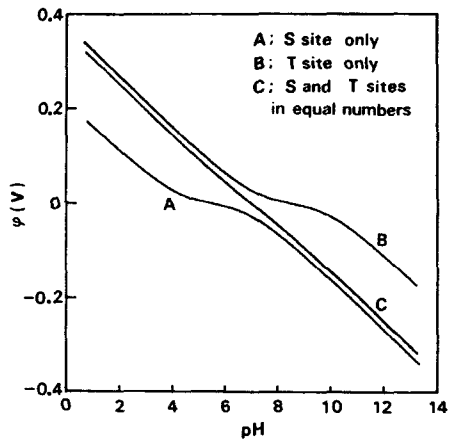


그림 4. 이론적인 pH- $\phi$  관계  
Fig. 4. Theoretical pH- $\phi$  relationship.

#### IV. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 ISFET에 대한 적용

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막의 pH응답은 Si-O 및 Si-N site에 의한 것이라 생각된다. S 및 T site를 Si-O 및 Si-N site로 대체함으로써 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막에 대해 앞에서 구한 pH- $\phi$  관계를 적용할 수 있다.

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막의 경우 금속산화물 감지막과는 달리 실험결과 해석에 사용되는 변수 값이 알려진 것이 많지 않으므로 변수의 설정이 쉽지 않다. 본 연구에서는 변수의 값으로  $N_{tot} = 5 \times 10^{14}/cm^2$ ,  $K_{sa} = 2 \times 10^{-9}$ ,  $K_{sb} = 5$ ,  $K_{Ta} = 1$ ,  $K_{Tb} = 1 \times 10^5$ 을 택했다.  $N_{tot}$ 의 값은 SiO<sub>2</sub> 감지막의 경우 이와 같은 값을 가지고 타감

지막에서도 대부분 크게 차이가 나지 않으므로 비교적 타당하다 하겠다. Si-O site의 수  $N_s$ 와 Si-N site의 수  $N_T$ 는 실험결과와 비교적 잘 일치하는 값을 택했으며 이의 타당성 확인을 위해 AES 분석을 하였다. Si-O site의 평형상수인  $K_{Sa}$  및  $K_{So}$ 의 값은 콜로이드 화학 등에서 이미 알려진 값을 택하였으며<sup>10)</sup> Si-N site의 평형상수  $K_{Ta}$  및  $K_{Tb}$ 는 아직 알려진 값이 없으므로 유기질화막의 평형상수를 인용하였다.<sup>11)</sup> 또한  $C_H$  값은  $20\mu F/cm^2$  을 택하였는데 이의 타당성은 이미 계면화학 등에서 널리 인정되고 있는 터이다.<sup>1)</sup>

그림 5는 공기중에서 장기 보관된  $Si_3N_4$  감지막 ISFET의 pH- $\phi$  실험결과를 해석한 것이다. 해석에 사용된 변수의 값은  $N_s=4.98 \times 10^{14}/cm^2$ ,  $N_T=2 \times 10^{12}/cm^2$  이었으며 나머지 변수값은 위에서 언급한 바와 같다. 실험치와 이론적 해석치가 잘맞고 있음을 알 수 있다. pH2 근방에서 실험치와 이론치가 차이가 나는것은 특이흡착<sup>12)</sup>에 의한 것이 아닌가 생각된다.  $SiO_2$  감지막의 경우  $pH_{Pzc}$ 가 pH2~3.7사이 에 존재하며<sup>13)</sup> 이점에서 감도(즉 그림 5에서 기울기)가 최소가 된다. 그림 5의 실험결과를 볼 때 거의  $SiO_2$ 와 비슷한 특성을 보이고 있으며 변수의 값도 Si-O site 수가 많다. 이를 확인하기 위해 감지막 표면을 AES 분석을 하였다.

그림 6은 이를 나타낸 것으로 N에 비해 훨씬 큰 O peak를 보이고 있다. 따라서  $Si_3N_4$  감지막은 공기중에서 장기보관할 경우 표면이 상당히 산화됨이 예측된다.

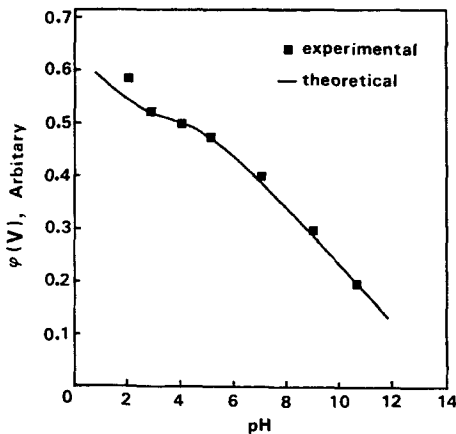


그림 5.  $Si_3N_4$  감지막 ISFET에서 pH- $\phi$  관계의 실험치와 이론치의 비교  
 Fig. 5. Comparison of experimental and theoretical pH- $\phi$  relationships of  $Si_3N_4$  gate ISFET.

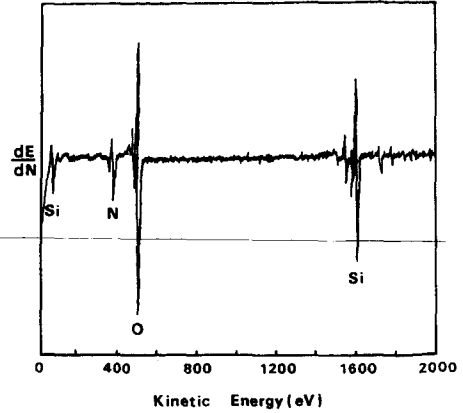


그림 6.  $Si_3N_4$  감지막의 AES 분석도  
 Fig. 6. Auger spectrum of  $Si_3N_4$  sensing membrane

그림 7은  $Si_3N_4$  감지막을 sputtering 하여 300 Å 제거한 후의 AES 분석도이다. 산소 peak가 거의 나타나지 않음을 볼 수 있다. 따라서  $Si_3N_4$  감지막의 표면층만 산화되어 있다는 것을 알 수 있다.

그림 8은 이렇게 공기중 장기 보관된  $Si_3N_4$  감지막을  $H_2O : HF$ 가 50 : 1인 용액에서 처리하여 산화층을 제거한 후의 실험결과 및 이론적 해석치를 나타낸 것이다. 이 때 Si-O site의 수는  $N_s=2 \times 10^{14}/cm^2$ , Si-N site의 수는  $N_T=3 \times 10^{14}/cm^2$  이었으며 다른 변수의 값은 앞의 경우와 같다. 실험치와 이론치가 잘 일치하고 있으며, 특성면에서 HF 처리전보다 직선성

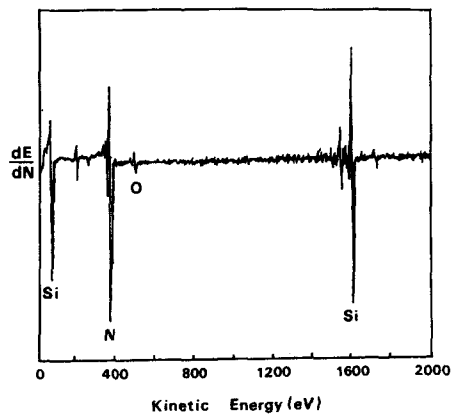


그림 7. Sputtering 한  $Si_3N_4$  감지막의 AES 분석도  
 Fig. 7. Auger spectrum of  $Si_3N_4$  sensing membrane sputtered.

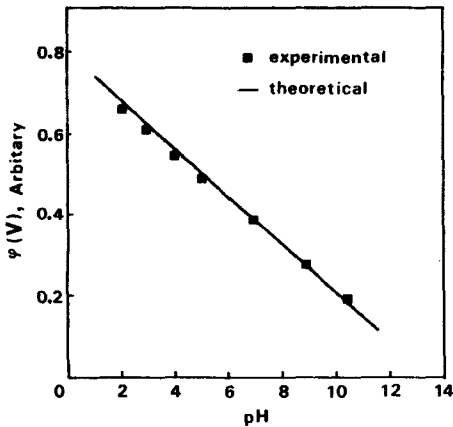


그림 8. HF처리된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 ISFET에서 pH-φ 관계의 실험치와 이론치의 비교

Fig. 8. Comparison of experimental and theoretical pH-φ relationships of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gate treated with HF.

이 우수하고 감도가 증가함을 알 수 있다.

HF 처리된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 표면의 AES 분석도를 그림 9에 나타내었다. N의 성분비가 매우 커져 있음을 볼 수 있다. 이는 HF 처리전보다 Si-O Site가 감소하고 Si-N site가 증가했음을 나타내며 그림 6과 9에서의 N<sub>s</sub> 및 N<sub>T</sub> 값의 설정이 비교적 타당하다는 것을 뒷받침한다.

이상에서 공기중 장기보관된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막의 경우 Si-O site에 비해 Si-N site가 너무 적어 전체적인

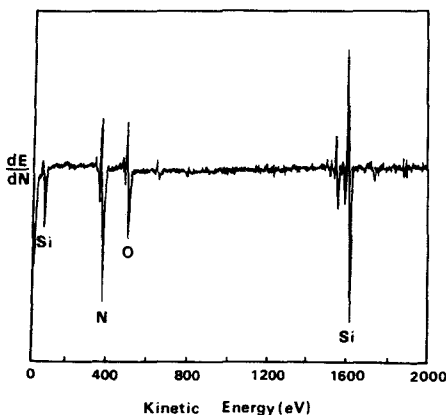


그림 9. HF 처리된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막의 AES 분석도

Fig. 9. Auger spectrum of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sensing membrane treated with HF.

특성은 SiO<sub>2</sub>에 가깝게 되나, HF처리 후는 Si-O 및 Si-N site 수가 비슷하게 되어 특성을 서로 보완하게 되므로 직선성, 감도등의 특성이 개선된다고 생각된다.

한편 HF 처리에 의해 Si-N site가 증가함에 따라 특성이 개선된다는 것을 좀 더 확인하기 위해 HF처리하지 않은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 ISFET와 HF처리한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 ISFET를 각각 40개씩 제조하여 그 감도를 조사하였다. 그림10은 이를 나타낸 것으로 HF 처리 후 현저한 감도의 증가를 볼 수 있다.

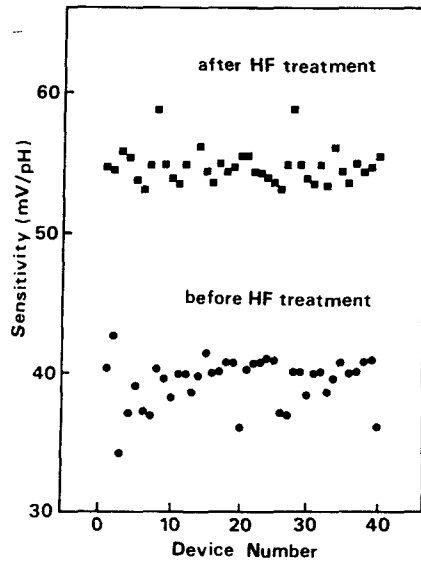


그림10. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 ISFET에서 HF 처리 전후의 감도분포

Fig. 10. Sensitivity profile of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gate ISFETs before and after HF treatment.

### V. 결 론

두 종류의 site가 이온감지에 기여하는 감지막에 대해, 이온의 표면흡탈착에 바탕을 둔 site binding 모형에 의한 이론식을 유도하고 이를 이용해 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 ISFET의 여러 실험결과를 해석하였다.

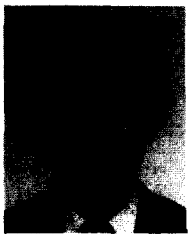
공기중 장기 보관된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막의 특성열화가 Si-O site의 증가 때문이라는 것과 HF 처리후의 우수한 직선성 및 감도의 증가가 Si-O site의 감소와 더불어 Si-N site의 증가에 기인하는 것으로 해석되어진다. 이는 AES 분석과 실험결과로부터 확인된다. 적어도 이 site binding 모형은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 감지막 pH-ISFET의 이온감지기구 해명을 위해서는 아주

적당한 것임을 알 수 있었다. 단 변수의 결정에 대해서는 좀더 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

### 參 考 文 獻

- [1] 손병기, "감이온 전장효과 트랜지스터" 대한 전자공학회지, 제18권 제 5 호, pp. 41-44, 10월 1981년.
- [2] T. Ito, H. Inagaki and I. Igarashi, "ISFET's with ion-sensitive membranes fabricated by ion implantation," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-35, no. 1, pp. 56-63, Jan. 1988.
- [3] G.M. Barrow, *Physical Chemistry*, McGrail-Hill, Fourth Ed., pp. 628-630, 1979.
- [4] A.G. Revesz, "On the mechanism of the ion sensitive field effect transistor," *Thin Solid Films*, vol. 41, pp. 643-647, 1977.
- [5] P. Bergveld, N.F. De Rooij and J.N. Zemel, "Physical mechanisms for chemically sensitive semiconductor devices," *Nature*, vol. 273, no. 8, pp. 438-443, June 1978.
- [6] L. Bousse and P. Bergveld, "The role of buried OH sites in the response mechanism of inorganic gate pH-sensitive ISFETs," *Sensors and Actuators*, vol. 6, pp. 65-78, 1984.
- [7] 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.*, vol. 70, pp. 1807-1818, Nov. 1974.
- [8] W.M. Siu and R.S.C. Cobbold, "Basic properties of the electrolyte-SiO<sub>2</sub>-Si system: physical and theoretical aspects," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-26, no. 11, pp. 1805-1815, Nov. 1979.
- [9] 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. Electron Devices*, vol. ED-30, no. 10, pp. 1263-1270, Oct. 1983.
- [10] D.L. Harame, L.J. Bousse, J.D. Shott and J.D. Meindl, "Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-34, no. 8, pp. 1700-1707, Aug. 1987.
- [11] 서화일, 이종현, 손병기, "Site Binding Model 을 이용한 pH-ISFET 의 해석" 전기·전자공학 학술대회 논문집 (I), pp. 493-496, 7월 1987년.
- [12] J.A. Plamberg, *Electroanalytical chemistry*, John Wiley and Sons, New York, pp. 115-117, 1982.
- [13] C.D. Fung, P.W. Cheung and W.H. Ko, "A generalized theory of an electrolyte insulator-semiconductor field effect transistor," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-33, no. 1, pp. 8-18, Jan. 1986. \*

### 著 者 紹 介



徐 華 一(正會員)

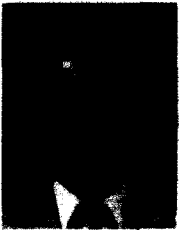
1961年 3月 26日生. 1984年 2月 경북대학교 전자공학과 공학사학위 취득. 1986年 8月 경북대학교 대학원 전자공학과 공학석사 학위 취득. 1987年 3月~현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정 재학중. 주관심분야는 반도체센서, 반도체공정기술 등임.



權 大 赫(正會員)

1960年 9月 6日生. 1986年 2月 경북대학교 전자공학과 공학사 학위 취득. 1988年 2月 경북대학교 대학원 전자공학과 공학석사학위 취득. 1988年 3月~현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정 재학중. 주관심분야는 FET형 센서, 반도체공정기술 등임.





李 鍾 玄 (正會員)

1949年 6月 26日生. 1972年 2月  
경북대학교 전자공학과 공학사 학  
위 취득. 1976年 8月 경북대학교  
대학원 전자공학과 공학석사학위  
취득. 1981年 11月 프랑스 그레노  
블국립공과대학 전기전자과 공학  
박사학위 취득. 현재 경북대학교 전자공학과 부교수.  
주관심분야는 반도체공정기술, SOI 기술 등임.

孫 炳 基 (正會員) 第25卷 第11號 參照

현재 경북대학교 전자공학과 교수