

ISFET 용 SiO_2 감응박막에 관한 연구

최두진·임공진*·정형진·김창은*

한국과학기술연구원 무기재료연구실

*연세대학교 요업공학과

(1989년 11월 21일 접수)

A Study on the SiO_2 Sensing Layer Used in ISFET

Doo Jin Choi, Gong Jin Lim*, Hyung Jin Jung and Chang Eun Kim*

Inorganic Materials Research Lab., KIST

*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received November 21, 1989)

요 약

SiO_2 감응막의 산화에 관한 연구는 950, 1000, 1050°C, dry O_2 분위기하에서 행해졌다. 1000Å 부근에서 Si 산화막 성장의 온도에 따른 율속단계는 950°C는 Linear Growth, 1000°C, 1050°C는 Parabolic Growth에 의해 지배되었다. SiO_2 박막의 평활도는 $\pm 1\%$ 이내였으며, 질소 분위기내에서 서냉에 의해 Surface State Charge Density가 감소하였다.

끝으로, SiO_2 박막의 pH 감응성은 pH3-9 범위에서 20mV/pH이었다.

ABSTRACT

A study on the oxidation of SiO_2 sensing layer was done at 950, 1000, 1050°C under dry O_2 atmosphere. The rate determining step around the oxide layer thickness, 1000Å was different with the oxidation temperature, as follows ; i) linear growth at 950°C and ii) parabolic growth at 1000°C and 1050°C. The flatness of SiO_2 film was observed within $\pm 1\%$ and surface state charge density was reduced by annealing in N_2 atmosphere.

Finally, pH sensitivity of SiO_2 film, in the range of pH 3-9, was 20mV/pH.

1. 서 론

최근 연구가 활발한 Microsensor 분야에 응용되는 유전성 박막은 일반적으로 균일한 유전 특성이나 구조를 요구하기 때문에 단결정체보다는 단결정이나 비정질박막을 필요로 하고 있다. 단결정 박막은 제조에 큰 어려움이 있으며, 현재로는 Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , SnO_2 등의 비정질 박

막이 Microsensor의 감응막으로 주로 사용되고 있다.

이때 요구되는 박막의 특징은 다음과 같다.

- 1) 막조각의 치밀성
- 2) 막막의 평활성
- 3) 화학적인 내구성을 가질과 동시에 특징산에 대한 부식이 용이하며, 일반적으로 내식성을 갖게 하고, 알칼리 이온의 확산계수가 낮을 것.

- 4) 유전강도가 높을 것.
- 5) 열전도성 및 열충격 저항성이 높을 것.
- 6) 박막과 기판의 열팽창계수가 작을 것.
- 7) 박막의 기판에 대한 부착성이 좋을 것.
- 8) 유전적인 Hysteresis 가 없을 것.
- 9) Surface state charge density 가 10^{10}cm^{-2} 정도로 작을 것.

생화학 센서의 일종인 ISFET(Ion Sensing Field Effect Transistor)는 PH, PNa^+ , PK^+ ... 등의 이온이나 효소, 효모, 항원... 등의 검지대상(주로 용액)을 검지하는 FET 형 센서이다.

본 연구에서는 ISFET 과 반도체 제조에 사용되는 SiO_2 박막의 형성과 제반 특성을 고찰하고, 형성된 SiO_2 박막을 이용하여 박막의 PH 감응성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 산화

Si 의 산화에 사용된 실험장치는 Fig.1과 같으며, Three zone tube furnace 는 산화 영역에서 온도를 1°C 이내로 제어하였다. 산화는 봉합 연결된 규산유리 반응관(내경 4.6cm, 길이 80cm)내에서 행해졌으며, 규산유리관의 연화 및 굴절을 막기 위하여 몰라이트관(내경 6cm, 길이 60cm)을 지지관으로 사용하였다.

기판은 (100)으로 배향된 P-Type wafer 를 $1'' \times 1''$ 로 절삭하여 사용하였고, 반도체 공업에서 응용되는 세척법에 따라 세척하여 사용하였다. 산화 온도는 각각 950°C , 1000°C , 1050°C 이였으며, 산화제는 고순도(99.999%) 산소를 사용하였고, 산화제의 유량 속도는 Rotameter(Matheson, model 602)를 이용하여 200-500SCCM 정도로 조절되었다. 또한, 산화 전후 가급적 대기에 의한 오염을 피하기 위하여 고순도(99.999%) 질소를 500SCCM 정도로 하여 대기를 Purging 하였다.

산화후 일부의 시편은 비교를 위하여 질소분위기 및 온

도 1050°C 에서 0~7시간 동안 서냉하였다.

2.2. 산화박막의 두께 및 특성 측정

박막의 두께 및 굴절지수의 계산은 광학상수(Ψ , Δ)를 Ellipsometer(Gaertner, model L117)로 측정된 다음, Computer 를 이용하여 정확히 계산되었으며, 이로부터 산화막의 성장속도와 10%BHF(2.8mg-HF, 170ml- H_2O (D.I), 11.3g- NH_4F)에 대한 박막의 부식속도를 구할 수 있었다. 산화막의 성분과 열처리 에 따른 Transmission 양의 변화는 FTIR(Mattson, model polaris)로 측정할 수 있었으며, 이때 사용된 Si 기판은 Intrinsic 에 가까운 wafer 였다.

그밖에 박막의 전기적 특성은 1MHz 의 CV-Plotter(HP, model 4280A)에 의한 측정을 통하여 i)열처리에 따른 변화는 Mercury prove 로, ii)CV 및 BTCV(200°C , +10V, 10min)는 Al 전극을 DC-evaporation 시켜서 0.1V/sec 의 속도로 $\pm 10\text{V}$ 이내에서 측정할 수 있었으며, DC-evaporation 을 위해서 99.999%의 고순도 Al-wire 를 나선형 텅스텐 속에 넣고 순간적인 고온가열법으로 증착하였다.

2.3. EIS(Electrolyte-Insulator-Semiconductor)측정

산화박막의 PH 용액에 대한 감응성(Sensitivity)은 Reference Electrode-Electrolyte(PH-solution)-Insulator(SiO_2)-Semiconductor(Si)와 같은 EIS 구조를 LF Impedance Analyzer(HP, mode 4192)에 연결하고 주파수를 1KHz 로 하여 PH3-9 범위에서 Flatband Voltage 변화를 이용하여 측정하였다. 또한, 증류수(PH 5.915)와 수도물(PH 6.605)에 대한 Flatband Voltage 의 변화도 역시 같은 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

온도 950, 1000, 1050°C 에서 Dry O_2 분위기로 성장시킨 산화막의 성장속도는 Fig 2에 나타나 있으며, 본 산화막의 굴절지수는 1.45-1.46의 범위로 실리카 유리의 굴절지수(1.456)와 잘 일치하고 있었다.

950, 1000, 1050°C 에서 산화막의 Linear Growth 에서 Parabolic Growth 로의 전이영역은 Fig.2 (a), (b), (c)에서 보여주듯이 각각 160-180min, 45-60min, 25-35min 이었다. 이러한 전이영역은 Deal and Grove model¹⁾에 의한 식

$$(t + \tau) = A^2/4B$$

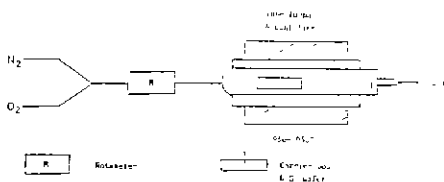


Fig.1. Schematic diagram for Oxidation system.

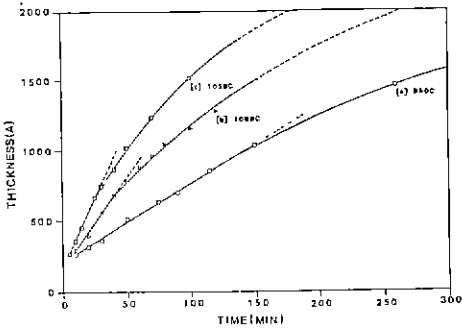


Fig. 2. Oxide film growth rate at (a)950°C, (b)1000°C and (c)1050°C.
At each temperature, transition time from the "linear" growth kinetics to "parabolic" changed as (a) 160-180min, (b) 45-60min and 25-35min

t : Oxidation time

τ : Time due to Initial oxide thickness

B : Parabolic rate constant

B/A : Linear rate constant

에 의해 이론적으로 구할 수가 있다.

여기에서, Initial oxide thickness에 의한 τ 는 Wet oxygen oxidation에서 0이 되나, Dry oxygen oxidation에서는 700-1200°C에 걸쳐 Initial thickness가 250 Å 정도나 되기 때문에 τ 를 다음 식으로 계산하여야만 한다.

$$\tau = (X_i^2 + AX_i) / B$$

X_i . Initial oxide thickness

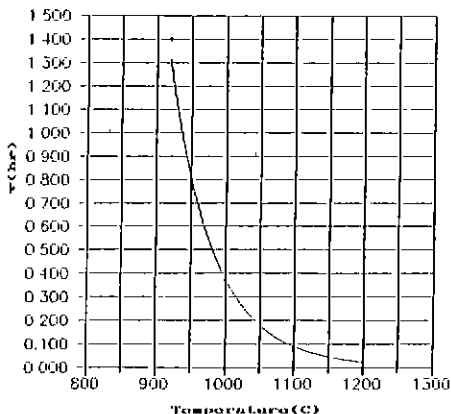


Fig. 3. A calculated result of τ with temperature by using the Grove's experimental data.

Table 1. The Percent Flatness of SiO₂ Film was Within 1%. Those Numbers, 1, 2, 3, and 4 indicate Left, Center, Right and Up Area of the Oxidized Wafer, Respectively. (The Down Area was Eliminated from the Measurement Because it was the Loaded Side.)

Measured Area	Thickness (Å)		
	950°C	1000°C	1050°C
1	776	801	854
2	785	810	862
3	780	797	855
4	779	803	859
Average	780	802.75	857.5
Deviation	±0.6%	±0.9%	±0.5%

그러나 본 실험에서는 Initial oxide thickness에 의한 τ 를 Grove의 실험치¹⁾를 사용하여 각 온도에서 Power series로 approximation하여 구하였으며, Parabolic rate constant $B=C_1e^{-E_1/KT}$ 와 Linear rate constant $B/A=C_2e^{-E_2/KT}$ 는 Deal의 실험값²⁾에 의한 $C_1(7.72 \times 10^2 \mu\text{m}^2/\text{hr})$ 과 $C_2(3.71 \times 10^5 \mu\text{m}/\text{hr})$, Activation Energy $E_1(1.23\text{eV})$ 과 $E_2(2.0\text{eV})$ 를 가지고 계산하였다. 이같이 계산한 이론적 값 170.29min, 55.63min, 19.17min은 실험치와 비교적 잘 일치하고 있으며, 1050°C에서의 약간의 오차는 고온에서 빠르게 성장하는 Initial Growth 때 Sample Loading에 의한 것으로 생각되어진다. Fig. 3은 approximation한 τ 값의 결과치이다.

Ellipsometry에 의해 얻어진 산화막의 평활도는 Table 1과 같이 ±1% 이내의 오차 속에 아주 평활함을 보여주고 있었으며, 1050°C에서 산화시킨 SiO₂박막의 10%BHF 용액에 대한 부식속도는 평균 80 Å/min이었다. 참고로 본 실험에서 응용되었던 단층박막의 Ellipsometric Curve의 한 예가 Fig. 4에 나타나 있다.

산화막 박막의 조성 및 열처리에 따른 투과율의 변화를 FTIR Spectra로 분석한 결과는 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 Wave-number 1100부근에서 SiO₂의 특성 Peak가 검출되는 것으로 보아 산화박막이 순수한 SiO₂임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 열처리 시간이 증가함에 따라 산화박막의 투과율이 증가하고 있는 것을 보여주고 있는데, 산화막의 투과율 증가는 산란 및 흡수의 감소를 뜻하며, 이는 1) 열처

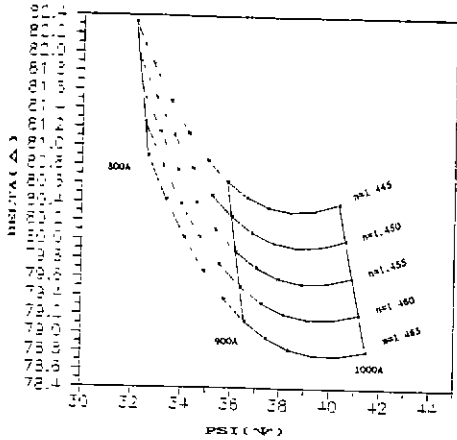


Fig. 4. An example of the ellipsometric curve for a single layer on Si in the range of thickness and refractive indices, 800–1000 Å and 1.445–1.465, respectively.

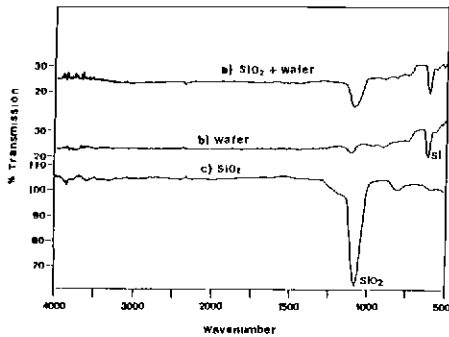


Fig. 5. Comparison of FTIR spectra :
 (a) result of the oxidized Si wafer,
 (b) result of the bare Si wafer and
 (c) computational difference between spectrum
 (a) and (b). (i.e. SiO₂ film)

The SiO₂ peak in the range of wavenumber, 1000–1200 is shown in the spectrum c).

리에 따른 굴절률의 변화, ii) 계면의 Dangling bond 감소, iii) 산화시 계면에서의 Impurity redistribution 등의 영향에 의한 반사율의 감소로 생각할 수 있다.

그러면 i)의 경우부터 고려해 보자. SiO₂와 같은 세라믹스의 경우 흡수지수(κ)가 거의 없기 때문에, FTIR 측정시와 같은 Normal incidence 조건에서는 굴절률과 반사율의 관계를 Fresnel의 공식을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다³⁾.

$$R = (n_r - n_i)^2 / (n_r + n_i)^2$$

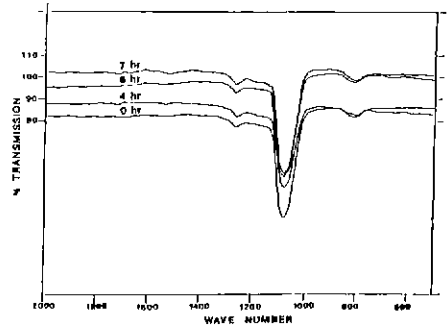


Fig. 6. FTIR analysis for the SiO₂ film on heat treatment (N₂, 1050°C). The percent transmission of the SiO₂ film has been increased with a duration time on heat treatment.

R : Reflectivity

n_i : Refractive index of primary medium

n_r : Refractive index of secondary medium

Table 2에 있는 열처리에 따른 박막의 굴절지수 변화값 (1.452–1.457)을 식에 넣어 비교하면 굴절지수 변화에 따른 반사율의 차이가 0.1%에 불과하기 때문에 본 실험에서 얻은 투과율의 증가(약 6%)가 굴절률의 변화에만 기인한다고 생각하기는 어려우며, 투과율의 증가는 계면의 Dangling bond 감소(ii)의 경우)에 의한 효과가 더욱 큰 것으로 생각되어 진다.

왜냐하면 산화막의 두께 증가에 따라 Oxygen의 Diffusivity가 감소하므로 Si/SiO₂계면부근 SiO₂쪽에는 많은 Si의 Dangling bond가 존재하며⁴⁾, 이러한 Dangling bond의 존재는 광학적 계면의 증진을 가져온다고 생각된다. 즉, Dangling bond에 의해 계면은 Rough한 계면효과를 가지므로 Flat한 계면에 비해 상대적으로 높은 반사율을 갖게 되고,⁵⁾ 질소분위기에서 열처리함에 따라 Si/SiO₂계면은 산화막내에 Trap된 Oxygen의 확산

Table 2. The Change of Thickness and Refractive Index of the SiO₂ Film on Heat Treatment. Both Oxidation and Heat Treatment was done at 1050°C

Heat Treatment Time	Thickness (Å)	Refractive Index
0hr	794.0	1.457
4hr	802.5	1.452
6hr	887.5	1.454
7hr	894.1	1.453

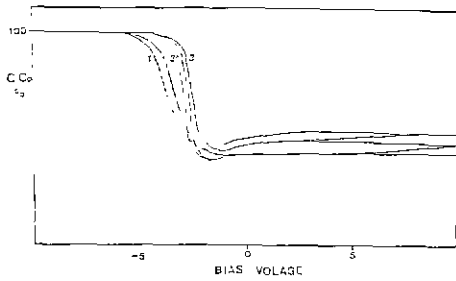


Fig. 7. CV results for MIS(Hg-SiO₂-Si) structure. Thickness of oxide layer was 776 Å. Oxidation(dry O₂) and annealing(N₂) was done at 1000°C. (1) No annealing (2) 20min. (3) 30min.

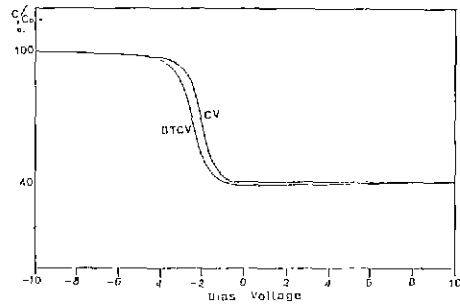


Fig. 8. CV, BTCV results for MIS(Al-SiO₂-Si) structure. Thickness of Oxide layer was 740 Å. Oxidation(dry O₂) was done at 1050°C.

Table 3. Surface State Charge Density on Annealing has Been Decreased with the Increase of Duration Time. (1) without 2) 20min. 3) 30min.) This Computed Results was Obtained from the Fig. 7.

PROPERTIES	SAMPLE NUMBER		
	1	2	3
Annealing Time (min)	0	20	30
Thickness (Å)	776.0	776.0	776.0
Maximum Capacitance (pF) (Insulator)	225.00	186.80	197.20
Minimum Capacitance (pF) (Semiconductor)	92.90	73.97	86.57
No. of Atoms in Substrate ($\times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)	3.17	1.90	3.02
Surface State Charge Density ($\times 10^{10} \text{cm}^{-2}$)	55.51	32.14	31.65
Flatband Capacitance (pF)	188.47	154.65	167.95
Flatband Voltage (V)	-3.97	-3.00	-2.85
Threshold Voltage (V)	-2.307	-1.403	-1.078
Work Function Difference (V) (Metal-Semiconductor)	-0.765	-0.765	-0.765
Dielectric Constant (Insulator)	2.432	2.019	2.132

과 Si dangling bond와의 반응에 의해 Flatness가 증진되며 따라서, 계면의 반사율은 감소하고 투과율은 증가하는 요인이 될 수 있다. 질소분위기에서의 이러한 열처리 효과는 뒤에 고찰 될 Fig 7의 CV-Curve 분석결과 및 Oxidation Triangle⁹⁾ 효과와 잘 일치하고 있다.

끝으로, iii)의 경우는 본 FTIR 분석시 Intrinsic에 가까운 wafer를 사용하였기 때문에 배제시킬 수 있으며 투과율이 100%가 넘는 것은 산화되지 않는 순수한 Si wafer만을 기준으로 하여 투과율을 측정하였기 때문이다. 1000°C에서 Si의 산화막을 800Å 정도로 성장시켜 서냉에 따른 CV-Curve의 분석결과는 Fig.7 및 Table 3과 같았다.

우선 curve 1)의 경우는 서냉을 하지 않은 결과이며, 2)는 20분, 3)은 30분 질소분위기 서냉(1000°C)시간의 증가에 따라 Hysteresis가 줄어들고 Flatband Voltage가 Zero Bias 쪽으로 향하는 결과는 Table 3에 보여주는 바와 같이 Si/SiO₂계면부근 SiO₂쪽에 존재하는 Q_{ss}(Surface State Charge Density)가 감소되어 나타나는 결과로 생각된다. Si 산화막내의 양이온 불순물을 측정하기 위한 CV-BTCV 실험결과는 Fig.8과 같았다.

CV와 BTCV의 V_{FB}(Flatband Voltage)는 각각 -2.350V, -3.500V이었으며 계산된 박막내의 Mobile Charge Density는 $9.71 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 이었다.

박막의 PH 용액에 대한 전기적 감응성은 일반적으로 세라믹 박막이 전해질의 PH가 변화되면 Surface Potential이 변화하는 데 그 원인이 있다⁷⁻⁹⁾ pH3-9의 범위에서 SiO₂박막(1000°C산화 및 30분 서냉, 825Å)의 PH 용액에 대한 감응성 측정결과는 Fig.9와 같다.

여기서 V_{FB}가 PH 증가에 따라 Zero Bias 쪽으로 증가되는 원인을 본 EIS 구조에서 Semiconductor가 P-Type Si이었고, Lewis acid-base형의 계면반응¹⁰⁾에 따라 PH 용액내에서 SiO₂박막의 표면전하가 낮은 PH 영역에서는 Positive Potential에서 높은 PH일 때 Negative

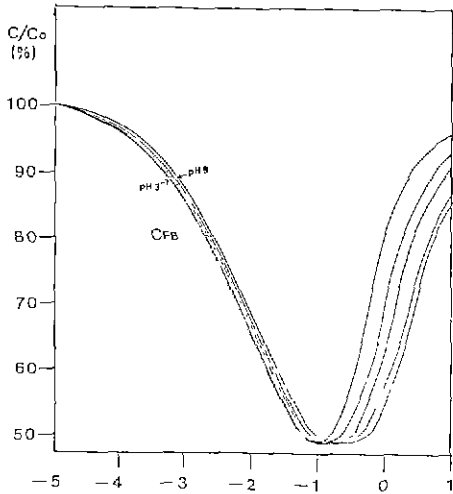


Fig. 9. Measurement of PH response by using EIS (Buffered pH-solution-SiO₂-Si) structure with 1kHz CV
For the measurement, Buffered PH-solution in the range of PH from 3 to 9 was used.

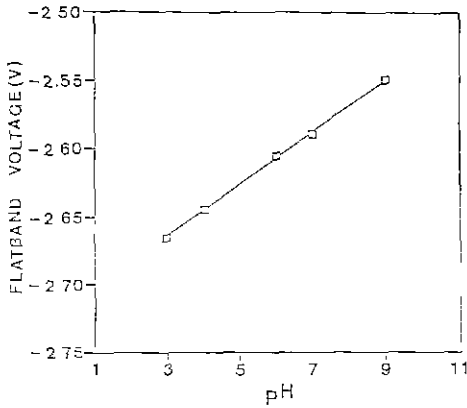


Fig. 10. Change of flatband voltage with pH.
The resulting PH sensitivity was 20mV/pH.

Potential로 바뀌는 데 있다. Fig. 9에서 사용된 산화박막의 C_{FB}(Flatband Capacitance)는 80.15%이었으며 이때의 PH 변화에 따른 V_{FB}변화를 나타낸 것이 Fig. 10이다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 사용된 SiO₂박막은 질소분위기에서 30분간 서냉하여 Hysteresis가 감소된 박막이기 때문에 PH 변화에 대해 매우 좋은 직선성을 가지고 있었고 PH에 대한 감응성은 20mV/PH이었으며, 문헌¹¹⁻¹³⁾에 보고된 SiO₂의 PH 감응성은 10-30mV/PH의 범위에 해

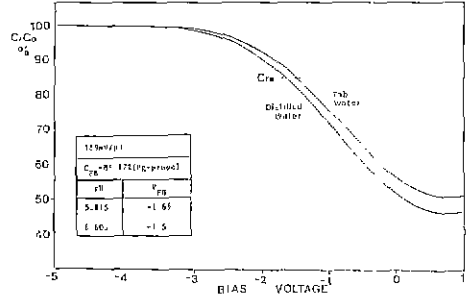


Fig. 11. Measurement of PH response by using EIS (water-SiO₂-Si) structure. Both distilled and tap water were compared in this measurement.

당하였다.

끝으로, 증류수(PH 5.815)와 수도물(PH 6.605)과의 V_{FB}변화는 Fig. 11에서 보여주듯이 189mV/PH로 매우 크게 나타나고 있으며, 이는 수도물에는 N⁺, Cl⁻... 등과 같은 이온들이 다량 함유되어 있기 때문에 Buffered 된 PH 용액과는 달리 Na⁺, Cl⁻에 의한 표면전하의 Interference 현상도 고려해야만 한다^{5,9)}. 따라서 수질오염 센서로의 응용에서 이러한 분야는 계속 연구되어야만 할 분야라고 생각되어지나 아직 본 연구의 초기단계에 있어 상세한 수질감응 연구결과는 추후 기고하고자 한다.

4. 결 론

- 1) 1000 Å 부근에서 Si 산화박막의 온도에 따른 율속단계는 각각 달랐다.
- 2) SiO₂ 박막의 평활도는 ±1% 이내였으며 10% BHF 용액에 대한 부식속도는 평균 80 Å/min 이었다.
- 3) 산화박막은 질소분위기에서 30분간 서냉에 의해 Surface State Charge Density가 현저히 감소하였다.
- 4) SiO₂ 박막의 PH 변화에 대한 감응성은 매우 좋은 직선성을 가지고 있었으며 그 값은 20mV/PH 이었다.

REFERENCES

1. B.E. Deal and A.S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon", *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965)

2. B.E. Deal, "Thermal Oxidation Kinetics of Silicon in Pyrogenic H_2O and 5% $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ Mixtures", *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 576 (1978).
3. F. Donald Bloss, "An Introduction to the Methods of Optical Crystallography", P.10, Holt, Rinehart and Winston, Co. (1961).
4. Robert F. Pierret, "Modular Series on Solid State Device", Volume IV, Chapter4, Addison-Wesley Pub. Co. (1983).
5. W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", Second Edition, P. 665, John Wiley & Sons, Co. (1976).
6. Robert F. Pierret, "Modular Series on Solid State Device", Volume IV, P.71, Addison-Wesley Pub. Co. (1983).
7. Jiri Janata and Robert J. Huber, "Chemically Sensitive Field Effect Transistor", Ion Selective Electrode in Analytical Chemistry, Vol. II, Ed. by Freiser Henry, PP.107-174 (Plenum Press, 1980).
8. J.F. Schenck, "Appl. of Electrokinetic and Colloid Sci. Concepts to the Formulation of ISFET Dev. Phys". Theory, Design, and Biomedical Appl. of Solid State Chem. Sensors, Ed. by P.W. Cheung, D.G. Fleming, M.R. Neuman, W.H. Ko, P.53-68. (CRC Press, 1977).
9. J. Janata and R. J. Huber, Sol. St. Chem. Sensors, P 66. (Academic Press, 1985).
10. 장현명, "콜로이드/계면과학과 파인세라믹스", 요업재료의 과학과 기술, **3** (3), 298-308 (1988).
11. P.W. Cheung, W.H. Ko, D.J. Fung and S.H. Wang, "Theory, Fabrication, Testing, and Chemical Response of Ion-sensitive Field-Effect Transistor Devices", Theory, Design, and Biomedical Appl. of Solid State Chem. Sensors, 91-115.
12. U.G. Vlasov, A.V. Bratov and V.P. Letavin, "Investigation of the ion Selectivity Mechanism of Hydrogen Ion-sensitive Field Effect Transistors (ISFET)", 3rd Symp. on Ion-Selective Electrodes, P.387-397 (1980).
13. H. Abe, M. Esashi and T. Matsuo, "ISFET's Using Inorganic Gate Thin Films", IEEE Trans. on Electron Devices, ED-26, P. 1939-1944 (1979).