Korean Chem. Eng. Res., Vol. 47, No. 6, December, 2009, pp. 715-719

바이오 상변화 Template 위한 전극기판 개발

리학철* · 윤중림**,† · 이동복**,*** · 김수경* · 김기범**,*** · 박영준**

*(주)나노스토리지
121-127 서울시 마포구 상암동 E3-2 DMC 산학협력연구센터 606
**서울대학교 나노응용시스템 국가핵심연구센터
151-744 서울시 관악구 신림동 산 56-1
***서울대학교 재료공학부
151-744 서울시 관악구 신림동 산 56-1
(2009년 7월 29일 접수, 2009년 9월 8일 채택)

Developing the Electrode Board for Bio Phase Change Template

Xue Zhe Li*, Junglim Yoon,†, Dongbok Lee**,***, Sookyung Kim*, Ki-Bum Kim**,*** and Young June Park****

**Nanostorage Co. Ltd., 606 DMC R&D Center, Sangam-dong Mapo-ku, Seoul 121-270, Korea*
***Nano Systems Institute, Seoul National University, 56-1 Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea*
**** Materials Science and Engineering, Seoul National University, 56-1 Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea*
(Received 29 July 2009; accepted 8 September 2009)

요 약

본 연구에서는 DNA 정보를 상변화 물질의 전기저항 변화특성으로 검출할 수 있는 상변화 전극 기판을 개발하였다. 이를 위해 반도체 공정에서 사용하는 Al을 사용하여 전극 기판을 제작하였다. 하지만 주사전자현미경을 이용하여 Al 전극의 단면 상태를 확인해 본 결과 PETEOS(plasma enhanced tetraethyoxysilane) 내에서 보이드(void)가 발생하여 후속공정인 에치백과 세정공정 분위기에 과도하게 노출되어 심하게 손상되어 전극과 PETEOS 사이에 홀(hole)로 변형된다. 이 문제점을 해결하기 위하여 에치백 및 세정 공정을 진행하지 않으면서 $Ge_2Sb_2Te_5$(GST) 박막의 단차피복성(step-coverage)을 좋게 할 수 있고, 열역학적으로 GST 박막과의 반응성을 고려했을 때 안정적이면서 비저항이 낮은 TiN 재료를 사용하여 상변화 전극 기판을 제작하였다. 주사전자현미경을 통하여 전극의 단면의 상태를 관찰하였으며 TiN 전극과 GST 박막이 정상적으로 연결되어 있는 것을 확인하였다. 또한 저항측정 장비를 사용하여 TiN 상변화 전극 기판 위에 증착된 GST의 비정질과 결정질의 저항을 측정하였고, GST의 비정질과 결정질저항의 차이는 약 1,000배 정도로 신호를 검출하는데 충분함을 확인하였다.

Abstract – The phase change electrode board for the bio-information detection through electrical property response of phase change material was developed in this study. We manufactured the electrode board using Aluminum first that is widely used in conventional semiconductor device process. Without further treatment, these aluminum electrodes tend to contain voids in PETEOS(plasma enhanced tetraethyoxysilane) material that are easily detected by cross-sectional SEM(Scanning Electron Microscope). The voids can be easily attacked and transformed into holes in between PETEOS and electrodes after etch back and washing process. In order to resolve this issue of Al electrode board, we developed a electrode board manufacturing method using low resistivity TiN, which has advantages in terms of the step-coverage of phase change($Ge_2Sb_2Te_5$, GST) thin film as well as thermodynamic stability, without etch back and washing process. This TiN material serves as the top and bottom electrode in PRAM(Phase-change Random Access Memory). The good connection between the TiN electrode and GST thin film was confirmed by observing the cross-section of TiN electrode board using SEM. The resistances of amorphous and crystalline GST thin film on TiN electrodes were also measured, and 1000 times difference between the amorphous and crystalline resistance of GST thin film was obtained, which is well enough for the signal detection.

Key words: Phase Change, GST, Electrode Board, Bio Template, Bio Sensor, DNA Sensor

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yjl1201@snu.ac.kr

1. 서 론

현재 유전자 분석용 바이오칩(bio-chip)은 대부분 유전자(DNA, RNA)에 형광색소[1,2]를 라벨링하고 슬라이드 글라스 기판 위에 부착시킨 후 형광 스캐너를 이용하여 바이오칩의 라벨링된 Cy-3 또는 Cy-5와 같은 형광색소의 발현한 이미지를 스캔하여(Fig. 1(a)) 이미지와 백그라운드(background) 등의 디지털신호(signal)를 검출한다[3-5]. 유전자의 발현의 농도에 따라 이미지신호의 세기(intensity)는 달라지므로 이미지신호의 세기를 분석하여 암 등의 질병을 진단할 수 있다. 그러나 형광색소를 이용한 방법에는 광화학의 불안정성(photochemical instability), 환경의 의존성(environment dependent) 및 장시간을 보관할 수 없는 단점을 안고 있다[6]. 한편으로 암 등의 질병진단방법에서 공초점 현미경(confocal microscope)이나 CCD 카메라를 이용하여 형광색소가 라벨링된 바이오칩 표면에 남은 형광 물질의 이미지를 검출하는 방법도 많이 사용한다[7]. 그러나 이러한 검출방법 또한 형광색소의 발현한 농도에 따라 이미지신호의 세기를 검출할 수 없는 단점을 가지고 있다.

상변화 물질을 이용한 DNA 정보 검출 방법은 기존의 상변화 물질의 상변화 전후의 반사율 차이로 DNA 정보를 검출하는 방법[8]과 달리 상변화 물질의 전기적인 신호를 통해 DNA 정보를 검출함으로써(Fig. 1(b)) 형광색소가 가지고 있던 단점들을 보완하고 소형화가 가능하다는 추가적인 장점을 가지고 있다. 상변화 바이오 칩은 유전자를 라벨링한 형광색소 대신 시간에 따라 물성이 변하지 않은 Au nanoparticles(AuNPs)를 라벨링하고[9] 슬라이드 글라스 대신 상변화 특성이 있는 $Ge_2Sb_2Te_5$(GST) 박막을 이용한 상변화 전극 기판을 사용함으로써 DNA의 상보적 결합에 따른 AuNPs의 유무에 따른 상변화 층의 저항변화를 통해 DNA를 검출하게 된다. AuNPs가 라벨링된 유전자를 전극 표면에 부착하기 위하여 먼저 전극표면을 알데히드(aldehyde)로 처리한 후 probe DNA를 알데히드 처리된 표면상에서 부착한다. 마지막으로 AuNPs가 라벨링된 유전자와 probe DNA와 교잡(hybridization) 반응을 시켜 레이저 광을 이용하여 GST 박막을 결정화시킨다. AuNPs의 표면의 플라즈몬 공진(Surface Plasmon Resonance)[10]으로 인하여 AuNPs의 라벨링된 유전자의 발현의 농도에 따라 GST 박막에서 레이저 광으로부터 받은 광 에너지(light energy)[8]가 달라지면 GST 박막의 상변화 분 율이 달라질 수 있고 이에 따라 GST 박막의 저항도 달라진다.

따라서 AuNPs이 라벨링된 유전자의 발현의 농도에 따라 GST 박막의 검출저항이 수치적으로 달라지며 실험실에서 결정된 AuNPs

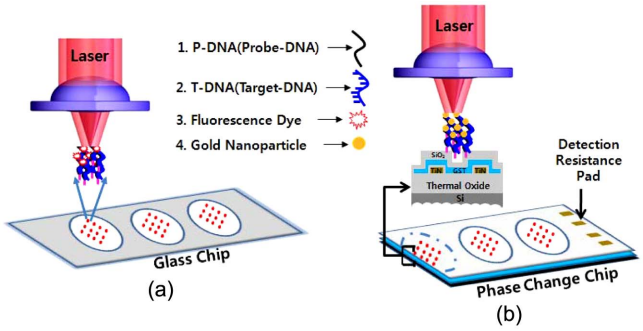

Fig. 1. The detection system of bio-information (a) the fluorescence detection system, (b) the electrical property of phase change material detection system.

이 없는 경우의 기준저항과 비교하여 저항신호의 크기를 비교적 정확히 분석할 수 있다. 또한 장시간 보관할 수 있고, 환경의 영향을 받지 않고, 정확하게 암 등의 질병을 검출할 수 있는 새로운 검출방법으로 판단된다.

따라서 상변화 물질을 이용한 DNA 정보 검출 키트를 만들기 위해서는 레이저 결정화 이후 상변화 물질의 저항변화를 정확히 읽을 수 있고, DNA 물질이 상변화 물질 위에 잘 부착되어 센서로서의 역할을 할 수 있는 구조 및 전극 기판을 만드는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 DNA 정보를 상변화 물질의 전기특성으로 검출 가능한 상변화 전극 기판을 제작하는 공정 및 그 특성을 보고한다.

2. 실 험

2-1. SiO_2와 GST 박막 증착

본 연구에서 상변화 GST 박막 및 보호막(SiO_2)을 마그네트론 스퍼터 방식으로 증착하여 상변화 전극 기판을 제작한다. 스퍼터의 기본 압력(base pressure)은 $<5\times10^{-6}$ Torr이다. 타겟을 각각 $Ge_2Sb_2Te_5$과 SiO_2를 사용하고, GST 비정질 박막을 증착할 경우에는 DC 출력과 Ar 기체 공정 압력(working pressure)은 각각의 10 W와 10 mTorr 정도로 고정하고, SiO_2(100 nm)/Si 기판과 패턴화된 전극기판 위에 GST 박막의 두께를 각각에 100 nm와 30 nm로 증착하였다. 그리고 SiO_2 박막을 증착할 경우에는 RF 출력과 Ar 기체 공정압력을 각각의 150 W와 10 mTorr로 고정하여 전극기판 위에 20 nm 정도로 증착하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. Al 전극 기판 제작 및 평가

Al 전극 기판 형성공정을 설명하면, 절연막으로 PETEOS가 증착된 Si 기판 위에 Al 1,000 nm을 증착하고 광학리소그래피(photo-lithography) 공정을 이용하여 Al 전극을 패턴화한다. 이어서 Al 전극 패턴 위에 증착될 상변화 GST 박막의 단차피복성(stepcoverage) 개선을 위하여 평탄화 공정을 진행하였다. 먼저, Al 전극 패턴이 형성되어 있는 Si 기판 위에 제2 절연막으로 PETEOS을 2,000 nm를 형성하고, 이어서 형성된 PETEOS 의 토폴로지(topology)를 좋게 하도록 CMP(Chemical Mechanical Polishing) 공정으로 제2 절연막을 약 600 nm 정도 제거하였다. 다음에 Al 전극 패턴이 노출되면서 평탄화되도록 건식 식각 장비(dry etcher)를 사용하여 PETEOS을 약 550 nm 정도를 에치백(etch-back)하고 노출된 Al 전극 패턴 상의 잔여물(residue)을 제거하도록 세정공정을 진행한다. 이때 세정액은 NH_4F:HF=50:1로 혼합된 용액이며, 세정시간은 120초이다. 이로써 Fig. 2(a)과 같이 평탄화된 Al 전극 기판이 제작된다.

그리고 제작된 Al 전극 기판을 평가하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 사용하여 단면 상태(Fig. 2(b) 참조)를 확인하였다. Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이, Al 전극 패턴 측면에 GST 가 양호하게 덮을 수 없을 것으로 예상되는 홀(hole)이 형성되었다. 이 홀의 발생 원인을 파악하기 위하여 CMP 공정 중의 시료를 선택하여 주사현미경으로 촬영하였다. Fig. 2(c)에서 나타나듯이, 전극 패턴 측면에 PETEOS 내에 보이드(void)가 발생하였으며 후속공정인 에치백(etch back)과 세정공정 분위기에서 보이드가 과도하게 노출되어 심하게 손상 받고 홀로 변형(formation)되었다.

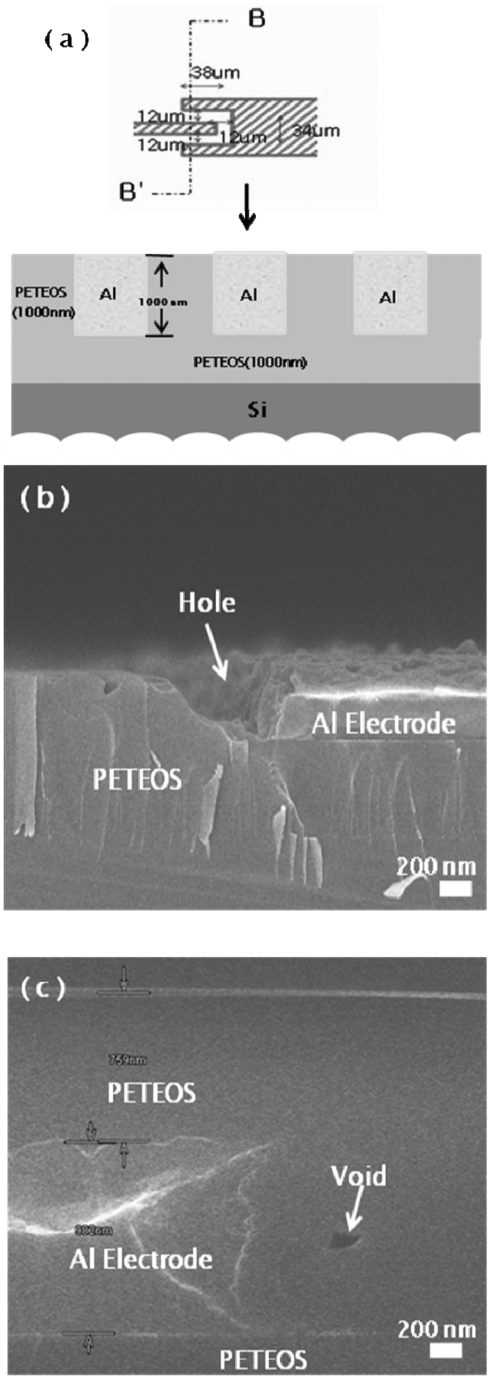

Fig. 2. (a) The layout and vertical structure of Al electrode, (b) the SEM profile image after Al electrode formation, (c) the SEM profile image in CMP process for Al electrode formation.

이런 문제를 해결하기 위하여 에치백 및 세정공정이 필요 없고 후속의 GST 박막의 단차피복성을 고려하여 Al 두께를 30 nm 정도로 얇게 제작할 수 있으나, 자연산화막인 Al_2O_3 layer가 Al 표면 상에 형성되어 Al 전극과 GST 사이의 옴믹접촉(ohmic contact) 형성을 방해할 것으로 예상된다. 또한 Al_2O_3의 두께가 두꺼울 경우, 전기적인 단절을 유발할 것이다. 따라서 Al, GST layer를 in_situ(no vacuum break) 방식으로 증착해야 하는데, 본 논문에서는 Al 전극 패턴을 먼저 만들고, 후속에 GST/SiO_2 박막 공정을 수행하기 때문에 적절치 않다.

따라서 Al 전극 구조의 홀 문제를 해결하기 위하여, 에치백 및 세정공정을 진행하지 않는 공정이 필요하며, 또 상변화 GST 박막의 양호한 단차을 얻을 수 있는 정도의 두께, 그리고 전극의 역할을 할 수 있는 금속 재질이 필요하게 되었다.

3-2. TiN 상변화 전극 기판 제작 및 평가

에치백 및 세정공정을 진행하지 않으면서 GST 박막의 단차피복성을 좋게 할 뿐만 아니라, 열역학적으로도 GST와의 반응을 고려했을 때 안정하며 비저항도 낮고, 또한 현재 PRAM에서도 상/하부 전극으로 사용하고 있는 TiN 재료를 선택하였다[11].

TiN 상변화 전극기판 형성공정을 설명하면, 절연막으로 열 산화층(thermal oxide layer)이 형성된 Si 기판 위에 Ti와 TiN 재료를 증착하고, 광학리소그래피(photo-lithography) 공정을 이용하여 TiN 전극을 패턴화한다. 그리고 리소그래피 공정 중에 일반적으로 사용되는 산소 에싱(O_2 Ashing) 공정을 질소 에싱(N_2 Ashing) 공정으로 변경하여 진행하였다. 이는 산소 에싱 공정을 진행하게 되면 TiN 박막이 TiON 박막으로 개질될 가능성이 많고[12], 이것은 측정값의 신뢰성을 떨어뜨리기 때문이다.

상변화 박막의 단차피복성을 고려하여 Ti와 TiN의 두께는 각각 5 nm과 25 nm로 증착하였다. 그리고 후속 공정인 GST/SiO_2 박막을 증착 공정에서 측정 단자(PAD)에 GST/SiO_2 박막이 증착되는 것을 방지하기 위하여 폴리이미드테이프로 마스킹을 하고, 또한 상변화 GST 박막의 레이저광의 광 투과 깊이(optical penetration depth: 금속의 경우 < 50 nm)[13] 고려하여 GST와 SiO_2 박막의 두께는 각

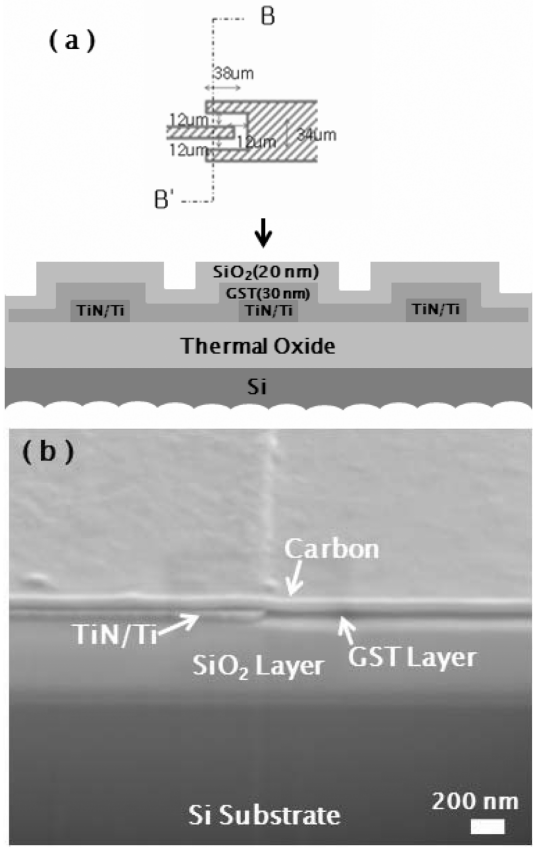

Fig. 3. (a) The layout and vertical structure of TiN/Ti electrode, (b) the SEM profile image for TiN/Ti electrode with phase change layer.

각에 30 nm와 20 nm 정도로 TiN 전극 기판 위에 증착하였다. 한편, 후속 공정인 레이저 주사단계에서 GST 박막은 레이저 광을 받은 부분과 받지 않은 부분이 구분되는 것으로 판단되어 GST/SiO_2 박막을 패턴화하지 않았다. 구체적으로 설명하면, 레이저를 받은 부위의 박막은 결정화되고, 레이저를 받지 않은 부위는 비정질 상태로 존재하기 때문에 자연스럽게 전류의 흐름은 결정화 부위로 흘러갈 것으로 판단되었다. 따라서 GST 박막을 상변화 전후의 저항측정할 때, 저항 값의 차이는 패턴 여부에 따른 영향을 거의 받지 않을 것으로 판단되었다.

전극과 GST 박막이 정상적으로 연결되는지 확인하기 위하여 FIB(Focused Ion Beam)를 사용하여 전극 패턴 사이의 단면을 자르고 SEM으로 관찰하였다. Fig. 3(b)에는 SEM를 이용하여 GST 박막이 증착된 전극의 단면을 측정한 결과이다. Fig. 3(b)를 보면 TiN 전극 위에 증착된 GST 의 단차피복성이 양호한 것을 확인하였다. 이것은 TiN 전극의 두께(25 nm)가 GST 박막의 두께(30 nm)에 비하여 얇기 때문에 GST 박막이 TiN 전극을 완전히 덮을 수 있는 것으로 예상되었다.

GST 박막의 비정질과 결정질 저항을 결정하기 위하여 SiO_2(100 nm)/Si 기판의 경우에는 레이저광의 출력을 40 mW 정도로 고정하여 GST 비정질 박막을 상변화하였고, TiN 상변화 전극 기판의 경우에는 레이저광의 출력을 20 mW부터 50 mW까지 10 mW 간격으로 변화시키면서 증착된 GST 박막을 상변화시켰다. 저항측정 장비(Agilent, 4156C)를 이용하여 DC 전압을 0 volt부터 1 volt까지 0.05 volt 간격으로 증가시키면서 GST 박막을 상변화시킨 전후의 저항을 측정하여 Fig. 4에서 정리하였다. Fig. 4(a)에는 SiO_2(100 nm)/Si 기판의 경우이며 GST 박막의 비정질 저항이 10^8 Ohm 정도이고, 결정질 저항은 10^5 Ohm 정도로 나타났다. 따라서 비정질 저항과 결정질 저항의 차이는 1,000배로 나타났다. 이로써 개발된 상변화 전극 기판 위에 증착되어 있는 GST 박막의 비정질과 결정질의 검출 저항의 차이는 1,000배 정도 차이가 나는 것을 기대하였다. 따라서 SiO_2(100 nm)/Si 기판과 상변화 전극 기판 사이에서 GST 박막의 비정질과 결정질 저항차이를 구체적으로 비교하기 위하여, 동일한 레이저광의 출력(40 mW)을 선택하여 TiN 상변화 전극 기판 위에 증착된 GST 박막에 조사하였고, 비정질과 결정질 저항을 Fig. 4(b)에서 정리하였다.

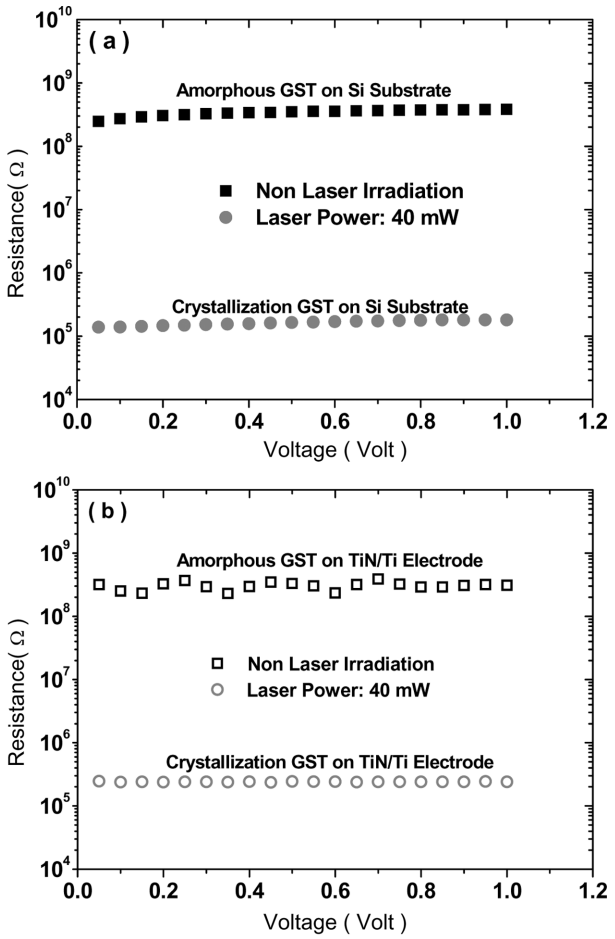

Fig. 4. The measurement results of resistance using Agilent 4156C for amorphous and crystalline GST thin film (a) on SiO_2/Si substrate, (b) on TiN/Ti electrode substrate.

결과를 보면, TiN 상변화 전극기판 위에 증착된 GST 박막의 비정질 저항이 ~10^8 Ohm이며 결정질 저항이 ~10^5 Ohm로 나타내었다. GST의 비정질 저항과 결정질 저항이 차이가 약 1,000배 정도이며, 실험실에서 결정한 GST 박막의 비정질과 결정질 저항이 차이와 동일한 차이로 측정되었다. 이것은 TiN 전극 위에 GST 박막의 단차피복성이 양호하며, TiN 전극과 GST 박막이 정상적으로 연결된 것을 의미한다. 따라서 TiN 재료를 사용하여 상변화 전극 기판 제작이 가능한 것으로 확인되었다. 이로써 본 연구에서 개발된 TiN 상변화 전극 기판은 바이오 정보를 상변화 물질의 전기특성으로 검출할 수 있는 상변화 템플리트로 사용할 수 있는 전극 기판으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 금속 Al 및 TiN/Ti 재료를 사용하여 DNA 검출을 위한 상변화 전극 기판을 제작하였다. Al 이용한 전극 기판의 경우 전자현미경을 이용하여 Al 전극의 단면 상태를 확인한 결과 Al 전극 내부에 홀이 발생했다. 홀은 전극 패턴 위에 증착된 PETEOS 내에 발생된 보이드가 후속공정인 에치백과 세정공정 분위기에서 과도하게 노출되어 손상된 것으로 판단되었다. 이러한 Al 전극 기판의 구조에서 나타난 문제점을 해결하기 위하여 에치백 및 세정공정을 진행하지 않으면서 GST 박막의 단차피복성을 좋게 할 수 있고, 열역학적으로 GST 박막과의 반응을 고려했을 때 안정되며, 비저항이 낮은 TiN 재료를 사용하여 상변화 전극 기판을 제작하였다. FIB를 사용하여 전극 패턴 사이의 단면을 자르고 주사전자현미경으로 TiN 전극 위에 증착된 GST 박막의 단차를 확인한 결과 TiN 양 전극을 GST 박막이 잘 연결하고 있는 것을 확인하였다. 또한 저항 측정 장비를 이용하여 TiN 상변화 전극 기판 위에 증착된 GST 박막의 비정질과 결정질 저항을 측정하였고, GST 박막의 비정질과 결정질 저항의 차이는 실험실에서 결정한 GST의 비정질과 결정질 저항의 차이와 같이 1,000배 정도로 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 개발된 TiN 상변화 전극 기판은 바이오 정보를 상변화 물질의 전기특성으로 검출할 수 있는 상변화 템플리트로 사용할 수 있는 전극 기판으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2007년 중소기업협력재단 지원을 받아 수행된 연구입니다(S07069C2-a9911840-10100022).

참고문헌

1. Liu, C., Ma, W., Shi, R., Ou, Y.-Q., Zhang, B. and Zheng, W.-L., "Possibility of Using DNA Chip Technology for Diagnosis of Human Papillomavirus," *J. Biochem. Mol. Bio.*, **36**, 349(2003).
2. Kim, H.-L., "Comparison of Oligonucleotide-microarray and Serial Analysis of Gene Expression(SAGE) in Transcript Profiling Analysis of Megakaryocytes Derived from $CK34^+$ Cells," *Exp. Mol. Med.*, **35**, 460(2003).
3. Liu, N., Chen, G. and Hong, Z., "A 0.18 μm CMOS Fluorescent Detector System for Bio-sensing Application," *J. Semi.*, **30**, 015002-1(2009).
4. Ardeshirpour, Y., Deen, M. J. and Shirani, S., "Two-dimensional CMOS-based Image Sensor System for Fluorescent Detection," *Can J Elect Comput Eng*, **29**(4), (2004).
5. Kim, K.-H., Lee, S.-Y., Kim, S. and Jeong, S.-G., "DNA Microarray Scanner with a DVD Pick-up Head," *Current Applied Physics,* **8**, 687-691(2008).
6. Fritzsche, W., Csaki, A. and Moller, R., "Nanoparticle-Based Optical Detection of Molecular Interactions for DNA-Chip Technology," *Proceeding of SPIE,* **4626**, 17(2002).
7. Hamilton, G., Brown, N. Oseroff, V., Huey, B., Segraves, R., Sudar, D., Kumler, J., Albertson, D. and Pinkel, D., "A Large Field CCD System for Quantitative Imaging of Microarrays," *Nuc. Aci. Res.*, **34**, e58(2006).
8. Park, K.-H., Lee, S.-Q., Kim, E.-K., Moon, S.-E., Cho, Y.-H., Gokarna, A., Jin, L.-H., Kim, S., Cho, W. and Lee, Y.-I., "Bio-information Scanning Technology Using an Optical Pick-up Head," *Ultramicroscopy*, **108**, 1319(2008).
9. Kim, A., Ah, C. S., Yu, H. Y., Yang, J.-H., Baek, I.-B., Ahn, C.-G., Park, C. W. and Jun, M. S., "Ultrasensitive, Label-free, and Real-time Immunodetection Using Silicon Field-effect Transistors," *Appl. Phys. Lett*. **91**, 103901(2007).
10. Brongersma, M. L., Hartman, J. W. and Atwater, H. A., "Electromagnetic Energy Transfer and Switching in Nanoparticles Chain Arrays Below the Diffraction Limit," *Phys. Rev. B* **62**, 356 (2000).
11. Kim, H. J., Choi, S. K., Kang, S. H. and Oh, K. H., "Structural Phase Transitions of Ge2Sb2Te5 Cells with TiN Electrodes Using a Homemade W Heater Tip," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 083103 (2007).
12. Logothetidis, S., Meletis, E. I., Stergioudis, G. and Adjaottor, A. A., "Room Temperature Oxidation Behavior of TiN Thin Films," *Thin Solid Films*, **338**, 304(1999).
13. Parlato, L., Pepe, G. P., Pan, D., Lisio, C. D., Pagliarulo, V., Cosentino, A., Marrocco, N., Dalena, D., Peluso, G., Barone, A. and Sobolewski, R., "Time-Resolved Optical Characterization of Proximized Nano-Bilayers for Ultrafast Photodetector Applications," *J. Phys.*, **97**, 1-6(2008).