Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 25, No. 1, pp. 33-36, January 2012
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.1.33

SiO_2/Al_2O_3 적층 감지막의 두께 최적화를 통한 고성능 Electrolyte-insulator-semiconductor pH 센서의 제작

구자경[1], 장현준[1], 조원주[1,a]
[1] 광운대학교 전자재료공학과

Thickness Optimization of SiO_2/Al_2O_3 Stacked Layer for High Performance pH Sensor Based on Electrolyte-insulator-semiconductor Structure

Ja-Gyeong Gu[1], Hyun-June Jang[1], and Won-Ju Cho[1,a]
[1] Department of Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received December 14, 2011; Revised December 21, 2011; Accepted December 24, 2011)

Abstract: In this study, the thickness effects of Al_2O_3 layer on the sensing properties of SiO_2/Al_2O_3 (OA) stacked membrane were investigated using electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) structure for high quality pH sensor. The Al_2O_3 layers with a respective thickness of 5 nm, 15 nm, 23 nm, 50 nm, and 100 nm were deposited on the 5-nm-thick SiO_2 layers. The electrical characteristics and sensing properties of each OA membranes were investigated using metal-insulator-semiconductor (MIS) and EIS devices, respectively. As a result, the OA stacked membrane with 23-nm-thick Al_2O_3 layer shows the excellent characteristics as a sensing membrane of EIS sensor, which can enhance the signal to noise ratio.

Keywords: EIS, pH sensor, OA stacked layer, Al_2O_3

1. 서 론

EIS (electrolyte-insulator-semiconductor) 소자는 여러 종류의 이온 농도를 감지할 수 있는 화학 센서로써 주목을 받고 있으며, 최근 바이오 기술의 발전과 함께 많은 연구가 진행되고 있다 [1,2]. EIS 센서는 기존의 반도체 CMOS 공정과 호환이 가능하고 제작이 용이할 뿐만 아니라, 간단한 구조의 소자로써 pH 용액에 대한 빠른 반응 속도, 비표지 방식의 생체 물질 검지 능력, 낮은 단가 및 소자의 집적이 용이하다는 장점을 가지고 있다. EIS 센서의 감지 특성을 결정하는 여러 요소들 중에 가장 중요한 것은 소자의 감지막 (sensing membrane)이라고 할 수 있다. 이 감지막은 감지 대상 물질과 물리적으로 직접 접촉되는 부분으로써 일반적으로 기계적/화학적 강도가 우수한 실리콘 산화막 (SiO_2)이 많이 사용되어져 왔다. 최근에는 기존의 SiO_2 보다 성능이 향상된 감지막을 개발하기 위하여 Al_2O_3, HfO_2, ZrO_2, 그리고 Ta_2O_5와 같은 고유전 상수 (high-k)를 가지는 물질들을 EIS 센서의 감지막으로 이용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [3]. 그러나 이러한 다양한 감지막에 대한 많은 연구가 이루어지고 있음에도 불구하고, EIS 구조 또는 ISFET (ion-sensitive field effect transistor) 기반의

a. Corresponding author; chowj@kw.ac.kr

pH 센서를 바이오센서에 적용하였을 때 감지신호 대비 잡음비 (signal to noise, SNR)가 여전히 취약하다는 문제점을 안고 있었다. 이런 문제점을 보완하기 위하여 감지막의 물리적 두께는 점점 얇아지게 되었고 그 결과 높은 출력 특성을 얻게 되었지만, 감지막이 얇아짐에 따라서 화학용액 중의 이온 침투로 인한 감지막 자체의 손상 또한 심각한 문제로 대두되었다. 이와 같이 소자의 안정성과 신호 대 잡음비는 서로 상충되는 관계에 있기 때문에 고성능의 pH 센서를 구현하기 위해서는 먼저 감지막의 두께 최적화 실험이 필수적으로 선행되어야 한다.

따라서, 본 연구에서는 기존의 EIS 또는 ISFET 센서의 감지막이 가지는 문제점들을 해결하기 위하여 기계적/화학적 안정성이 매우 우수한 Al_2O_3막을 반도체와의 계면 특성이 우수한 SiO_2막 위에 적층시킨 SiO_2/Al_2O_3 (OA) 적층 감지막의 두께 최적화를 실시하였다 [4]. 그 결과, 센서 소자로써 향상된 신호 대 잡음비뿐만 아니라 우수한 안정성을 가지는 감지막을 얻을 수 있었다.

2. 실험 방법

본 실험에서 제작한 EIS 소자의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 먼저, RCA 세정 공정을 이용하여 기판 농도가 1×10^{15} cm^{-3}인 (100) p-type의 실리콘 기판의 표면 오염 및 자연 산화막을 제거하였다. EIS 구조를 제작하기 위하여 RF 스퍼터를 사용하여 계면 상태가 우수한 5 nm 두께의 SiO_2막을 증착한 후, 두께가 5 nm, 15 nm, 23 nm, 50 nm, 또는 100 nm의 Al_2O_3를 각각 증착하여 OA 구조의 적층 감지막을 형성하였다 [5]. 각 소자에 대해서 850℃에서 30초 동안의 급속 열처리 (rapid thermal annealing, RTA)를 실시하였고, 전자선 증착 (E-beam evaporator) 방법으로 Al 하부 전극을 형성하였다. 최종적으로 퍼니스를 이용하여 450℃에서 30분 동안 H_2/N_2 분위기에서 후속 열처리가 실시되었고, pH용액의 주입을 위한 PDMS (polydlmethyl- siloxane) 챔버가 부착되었다.

제작한 소자의 전기적인 특성과 이온 감지 특성은 HP 4284A LCR meter와 Ag/AgCl 기준전극을 이용하여 전압의 변화에 따른 커패시턴스 값의 분석을 통하여 평가되었다. 모든 측정은 빛과 전기적인 잡음을 피하기 위하여 전자파가 차단된 암상자에서 실시하였다.

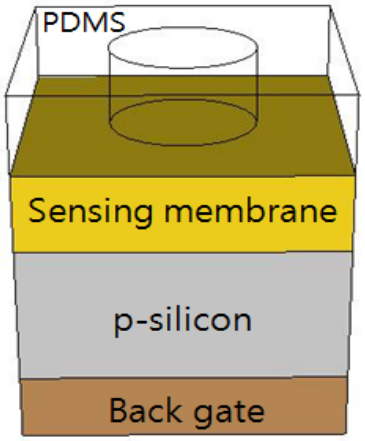

Fig. 1. Schematic illustration of EIS pH sensor.

3. 결과 및 고찰

먼저, EIS 소자의 감지막이 가지는 전기적 특성을 평가하기 위하여 동시에 제작된 metal-insulator-semiconductor (MIS) 구조의 소자를 이용하여 OA 적층 감지막의 Al_2O_3 두께에 따른 정전용량-전압 (C-V), 전류-전압 (I-V) 특성을 평가한 결과를 그림 2에 나타낸다. Al_2O_3 두께가 얇아질수록 순차적으로 OA 적층막의 최대 정전용량이 증가하는 현상을 확인하였으며, 반면에 그림 2에 삽입된 I-V 그래프처럼 적층막이 두꺼울수록 누설전류는 감소하고 항복 전압은 증가하는 것을 알 수 있다.

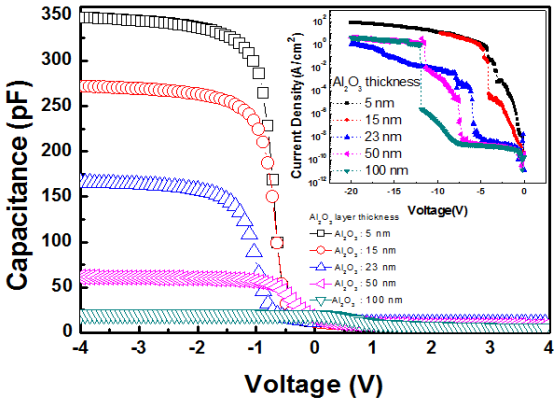

Fig. 2. C-V curves of MOS capacitors with OA stacked gate insulators as a function of Al_2O_3 thickness. Inset shows the I-V characteristics of various OA stacked insulators.

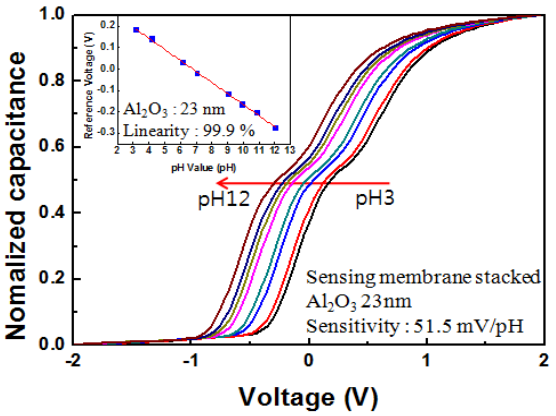

Fig. 3. Normalized C-V curves of OA stacked EIS sensor with 23 nm-thick Al_2O_3 layer measured in buffer solutions of pH 3-12. Inset shows the reference voltage as a function of pH buffer solutions.

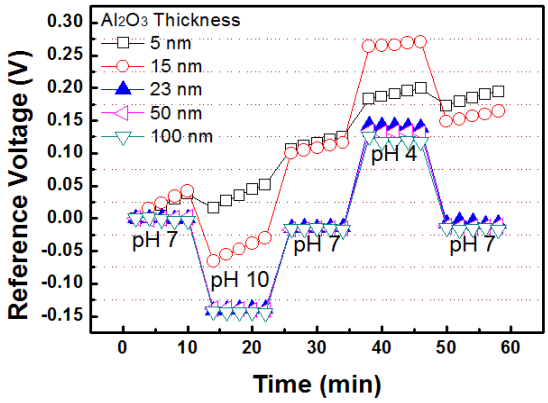

Fig. 4. Hysteresis voltage of OA sensing membranes with various thickness of Al_2O_3 layer during the pH loops 7-10-7-4-7.

MIS 구조에서 얻어진 OA 적층막의 전기적 특성으로 미루어 볼 때, EIS 감지막의 두께가 증가할수록 누설 전류는 줄어들고 항복 전압은 커지기 때문에 pH 센서의 안정성은 향상되지만, 최대 정전용량의 감소로 얇은 OA 적층막 보다 신호 대 잡음비의 특성은 오히려 저하될 것으로 판단된다.

MIS 소자에서 얻은 전기적 특성평가를 바탕으로 실제 OA 적층 감지막을 EIS 소자에 적용하여 감지특성을 평가하였으며, 대표적으로 Al_2O_3의 두께가 23 nm인 OA 감지막의 감지 특성을 그림 3에서 나타내었다. 여기서, 감지 감도는 정규화된 C-V 곡선의 50%의 정전용량에 해당하는 전압 (기준 전압)을 추출하여 평가하였으며, pH 용액에 따라 C-V 곡선이 음의 게이트 전압 방향으로 평행하게 이동하는 것을 볼 수 있다. 또한, pH 용액의 농도에 따른 기준 전압의 변화를 그림 3의 삽입 그래프에 나타내었으며, 51.5 mV/pH의 감지 감도와 99.9%의 우수한 선형성을 보였다.

그 밖에 23 nm의 Al_2O_3 적층 감지막뿐만 아니라 다른 두께의 감지막에서 평가된 특성을 표 1에 정리하였다. 5 nm를 제외한 15~100 nm 두께의 Al_2O_3막을 가지는 OA 적층 감지막에서도 50.0~52.9 mV/pH의 감도를 확인하였으며, 두께에 다른 의존성은 크지 않은 것을 확인하였다.

급격한 pH 변화에 따른 소자의 열화에 대한 평가는 pH 7 → pH 10 → pH 7 → pH 4 → pH 7의 순서로 각 용액 당 2분의 간격으로 12분 동안 측정한 기준전압의 변화를 그림 4에 나타낸다. 측정횟수에 따른 히스테리시스 (hysteresis) 전압은 처음 pH 7에서의 기준전압과 마지막의 pH 7 용액에서의 기준전압의 차로 정의한다 [2,6]. 이와 같은 기준 전압의 히스테리시스 현상은 surface site 모델 또는 감지막의 표면보다 막 내부에 존재하는 slow site의 반응으로 인하여 발생하는 비이상적 효과로 설명이 가능하다. 즉, 상온에서는 이온 확산거리가 짧기 때문에 감지막 내부의 slow site와 이온 사이의 반응이 다소 느려져서 급격한 pH 용액에 대한 변화와 그 변화에 장시간 노출되었을 때는 소자의 신뢰성에 문제를 유발시킨다. 그러므로 기계적/화학적 안정이 우수한 Al_2O_3의 두께가 얇아지면 두꺼운 막에 비하여 상대적으로 이온 확산에 의한 감지막의 열화가 심해질 것으로 예상된다.

본 실험 결과에서는 5 nm와 15 nm의 Al_2O_3막에서 히스테리시스 전압이 상당히 커지는 것을 확인하였다. 한편 Al_2O_3막의 두께가 23 nm 이상에서는 급격한 pH 변화에 의한 소자의 열화 현상이 감소하였다. 이것은 두꺼운 감지막으로 인하여 이온 침투로 발생되는 감지막의 손상에 대한 영향이 줄어들었기 때문이다.

EIS 또는 ISFET센서의 또 다른 중요한 특성으로서는 화학 용액 중에서 장시간 동안 노출되는 소자의 안정성을 나타내는 드리프트 (drift) 효과를 들 수 있다. 그림 5는 pH 7 용액 중에서 6시간 동안 EIS 소자를 노출시켰을 때의 기준전압 변화를 나타낸다. 기준 전압의 드리프트 효과는 전해질의 이온들이 감지막

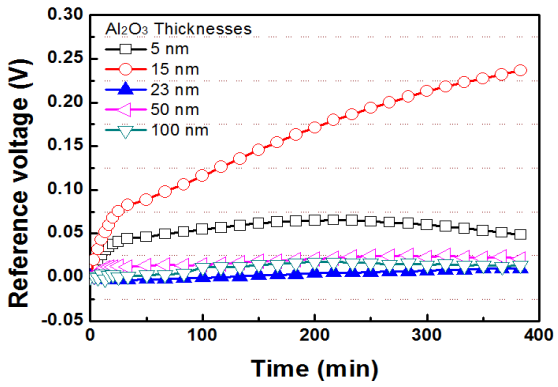

Fig. 5. Drift rate of OA sensing membranes as a function of Al_2O_3 thickness in the pH 7 buffer solution during 12 hours.

Table 1. Sensing characteristics of EIS device as a function of Al_2O_3 thickness.

Al_2O_3 thickness (nm)	pH sensitivity (mV/pH)	Linearity (%)	Hysteresis voltage(mV)	Drift rate (mV/h)
5	37.2	92.7	194.4	4.62
15	52.9	99.7	164.3	31.98
23	51.5	99.9	7.78	2.04
50	49.5	99.8	11.5	2.58
100	50.5	99.8	17.4	2.34

에 침투하여 실효 산화막 두께를 변화시켜 게이트 정전용량을 변화시켜서 일어난다 [2,6]. 드리프트 효과의 측정 결과, 히스테리시스 현상과 마찬가지로 5 nm와 15 nm의 Al_2O_3막을 가지는 OA 적층 감지막에서는 큰 드리프트 전압이 확인되었지만, 23 nm 이상의 Al_2O_3막을 갖는 OA 적층 감지막에서는 안정된 동작 특성을 보였다.

표 1에 본 실험에서 측정된 EIS 소자의 pH 감지 특성을 정리하였다. 그 결과, 우수한 EIS pH 센서를 제작하기 위하여 두께가 얇은 OA 감지막이 필요하지만 5 nm 또는 15 nm 정도의 두께에서는 소자의 안정성과 신뢰성이 저하되기 때문에 적절한 두께의 감지막이 필요하다. 각각의 감지막 두께에 대한 실험을 실시한 결과, 23 nm의 Al_2O_3을 갖는 OA 적층 감지막에서 화학 용액에 대한 안정성이 우수하면서도 높은 정전용량을 가지는 것을 확인하였다. 따라서, 최적화된 OA 적층 감지막을 이용한 EIS 및 ISFET pH 센서는 신뢰성과 이온에 대한 소자의 안정성을 보장할 뿐만 아니라 바이오센서에 적용하였을 때 생체신호 대비 잡음비를 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

고감도, 고성능 pH 센서 제작을 위하여 OA 적층막의 두께 최적화 실험을 실시하였다. OA 적층 감지막의 Al_2O_3 두께는 각각 5 nm, 15 nm, 23 nm, 50 nm, 100 nm로 증착하였고 각 막에 대한 전기적, 이온 감지 특성을 평가하였다. 그 결과, 감지막의 두께가 얇으면 최대 정전용량 값은 증가하였지만, 반면에 화학 용액 중의 이온에 의한 손상 때문에 감지막의 열화 현상이 심각하게 나타났다. 반면에, 23 nm의 Al_2O_3를 가지는 OA 적층 감지막은 전기적으로 또는 화학적으로 최적화된 특성을 보였으며, EIS 기반의 바이오 센서를 제작하였을 때 생체신호의 감지에 있어서 매우 우수한 동작 특성을 얻을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 휴먼인지환경사업본부-신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2011K000694).

REFERENCES

[1] R. Mlika, H. Ben Ouada, R. Ben Chaabane, M. Gamoudi, G. Guilaud, N. Jaffrezic-Renault, and R. Lamartine, *Electrochim. Acta,* **43**, 841 (1997).

[2] T. M. Pan and J. C. Lin, *Sensor. Actuat.,* **B138**, 474 (2009).

[3] J. C. Chou and C. Y. Weng, *Mater. Chem. Phys.,* **71**, 120 (2001).

[4] L. Bousse, H. H. Van den Vlekkert, and N. F. de Rooij, *Sensor. Actuat.,* **B2**, 103 (1990).

[5] C. E. Lue, J. C. Wang, D. G. Pijanowska, C. M. Yang, I. S. Wang, H. C. Lee, and C. S. Lai, *Microelectron. Reliab.,* **50**, 738 (2010).

[6] H. J. Jang, M. S. Kim, and W. J. Cho, *IEEE Electron Devices Lett.,* **32**, 973 (2011).