

High-k 감지막 평가를 통한 고성능 고감도의 Electrolyte-Insulator-Semiconductor pH센서 제작

배태언¹, 장현준¹, 조원주^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

Study of High-k Sensing Membranes for the High Quality Electrolyte Insulator Semiconductor pH Sensor

Tae-Eon Bae¹, Hyun-June Jang¹, and Won-Ju Cho^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received January 17, 2012; Revised January 23, 2012; Accepted January 24, 2012)

Abstract: We fabricated the electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) devices with various high-k sensing membranes to realize a high quality pH sensor. The sensing properties of each high-k dielectric material were compared with those of conventional SiO₂ (O) and SiO₂/Si₃N₄ (ON) membranes. As a result, the high-k sensing membranes demonstrated better sensitivity and stability than the O and ON membranes. Especially, the SiO₂/HfO₂ (OH) stacked layer showed a high sensitivity and the SiO₂/Al₂O₃ (OA) stacked layer exhibited an excellent chemical stability. In conclusion, the high-k sensing membranes are expected to have excellent operating characteristics in terms of sensitivity and chemical stability for the biosensor application.

Keywords: pH sensor, EIS, high-k sensing membrane, sensitivity, stability

1. 서 론

최근 생물전자공학에서 의료·산업·환경 등 많은 분야에 응용이 가능한 바이오센서에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 의료 분야에 있어서 수소이온 (H⁺)의 농도 감지는 인간의 질병을 예측하는데 중요한 지표가 되며 이러한 수소이온 (H⁺) 농도의 변화를 실시간으로 감지하기 위하여 반도체를 기반으로 한 다양한 pH 센서가 제안되었다. ISFET (ion sensitive field effect transistor), EIS (electrolyte-insulator-semiconductor)는 대표적인 반도체 pH센서로, 작은 소자의 크기, 견고한 구조, 빠른 응답속도와 CMOS 공정과의 호환성이 좋다는 장점이 있다.

특히, EIS 센서는 제조공정이 간단하고 감지막의 감지 특성 평가가 용이하기 때문에 지속적으로 연구되고 있는 pH 센서이다 [1,2].

센서의 감지 특성을 결정하는 중요한 요인 중의 하나는 감지막의 감도와 안정성이며, 기존의 SiO₂와 Si₃N₄를 대신하여 높은 유전상수와 화학적 안정성을 가지는 high-k 물질이 고성능·고감도 센서의 감지막으로서 고려되고 있다 [3].

본 연구에서는, high-k 물질인 HfO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, Al₂O₃를 각각 SiO₂ 완충막에 적층한 이단 감지막을 갖는 EIS pH센서를 제작하였고, 그 특성을 기존의 SiO₂, Si₃N₄ 감지막의 감지특성과 비교하였다.

2. 실험 방법

비저항이 1-20 $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 (100) 방향의 p형 Si 기판을 사용하여 EIS 구조의 pH 센서를 제작하였다. 먼저, high-k 물질을 실리콘 기판에 바로 증착하는 경우에 큰 격자상수 차이로 인해 감지막과 기판과의 계면 특성이 좋지 않다는 단점이 있기 때문에, 이를 보완하기 위한 5 nm 두께의 SiO_2 완충막을 실리콘 기판 상에 먼저 증착하였다 [4]. 완충 SiO_2 막은 RF 스퍼터를 이용하여 100 W의 RF power와 O_2/Ar (50/50 sccm)의 분위기에서 성장하였다. 순차적으로 RF 스퍼터를 이용하여 고유전율을 가지는 Si_3N_4 , HfO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , Al_2O_3 막을 Ar 분위기에서 75 W의 RF power와 3 m torr 압력에서 각각 23 nm의 두께로 증착하였다. 비교군으로 SiO_2 28 nm의 단일막을 갖는 EIS 구조의 pH 센서를 제작하였으며, 모든 소자의 두께는 엘립소테크놀러지 사의 ellipsometer를 이용하여 측정하였다. 그 후, 급속열처리 공정을 850°C, O_2/N_2 분위기에서 30초 간 실시하였다. PDA (post deposition annealing) 공정을 450°C에서 30분 동안 N_2/H_2 분위기에서 실시한 다음, pH 용액 주입을 위한 챔버를 PDMS (polydimethylsiloxane)로 제작하여 감지막의 상부에 장착하였다. 제작된 소자의 pH 감지 특성 평가는 Hewlett-Packard 4284A LCR meter 장비를 이용하였으며, 100 Hz의 주파수에서 capacitance-voltage (C-V) 특성을 Ag/AgCl 기준전극으로 측정하였다. 이때, pH 용액은 phosphate buffer solution과 NaCl을 혼합하여 제작된 용액이 사용되었고, 모든 실험은 빛과 전기적인 잡음을 피하기 위하여 암상자 안에서 실시되었다. 그림 1은 제작된 EIS pH 센서의 모식도를 나타낸다.

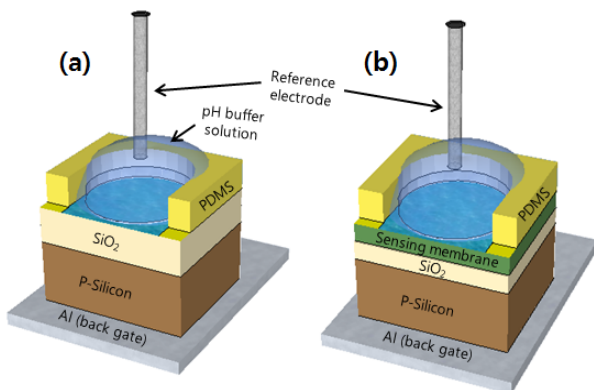


Fig. 1. Schematic illustration of an EIS pH sensor. (a) SiO_2 single layer, (b) high-k stacking layer.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 SiO_2 (O), (b)는 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (ON), (c)는 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ (OH), (d)는 $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (OT), (e)는 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (OZ), (f)는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (OA)를 각각의 감지막으로 갖는 EIS 소자들의 pH 용액에 따른 C-V 곡선이다. pH3 에서 pH12의 순서로 측정하였으며 최대 용량값 (C_{max})의 50%에 해당하는 전압을 V_R (기준 전압)로 정의하였다.

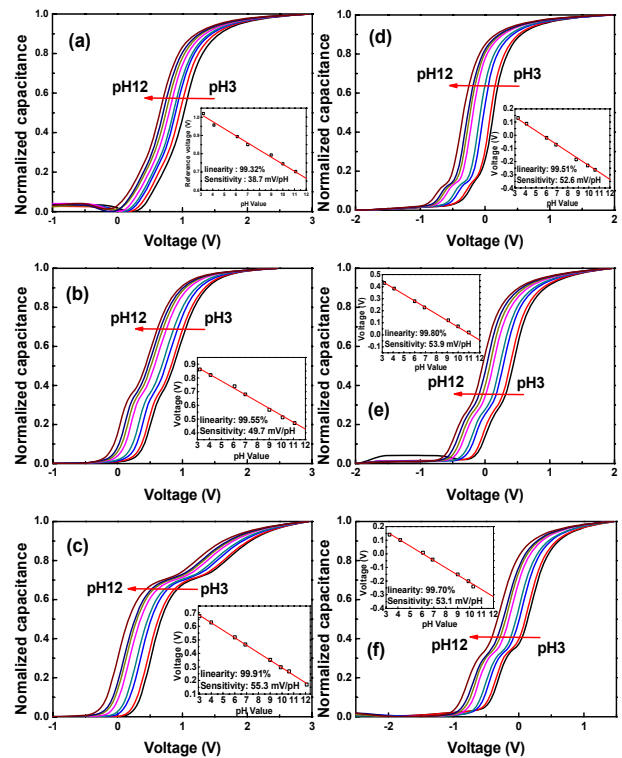


Fig. 2. C-V curves response of all the sensing membrane in different pH buffer solutions. Inset reference voltage under difference pH buffer solutions. (a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, (c) $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$, (d) $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$, (e) $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, (f) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

기존의 SiO_2 , Si_3N_4 감지막을 갖는 EIS 소자의 pH 감도는 각각 38.7 mV/pH, 49.7 mV/pH로 나타났으며 high-k 물질을 감지막으로 갖는 EIS 소자에서는 Nernstian 응답 수치에 근접하는 높은 pH 감도를 보였다. 특히, HfO_2 와 ZrO_2 감지막에서의 pH 감도는 각각 55.3 mV/pH, 53.9 mV/pH 로 높게 나타났다. 감지막에 따른 소자의 pH 감도는 감지막 표면에 존재하는 fast response site에 의해 발생하며, 그림 2에서

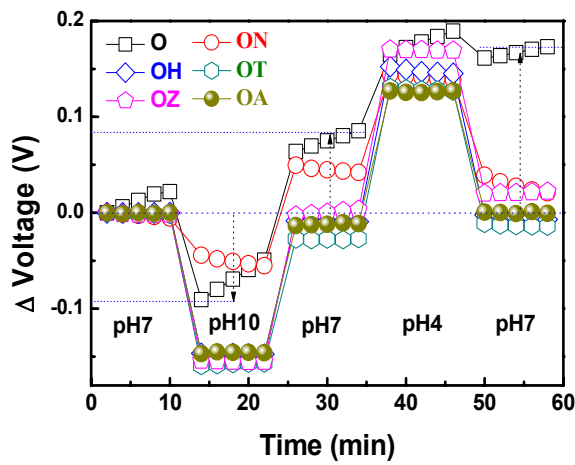


Fig. 3. Hysteresis voltage of the O, ON, OH, OT, OZ and OA sensing membranes during the pH loops 7-10-7-4-7.

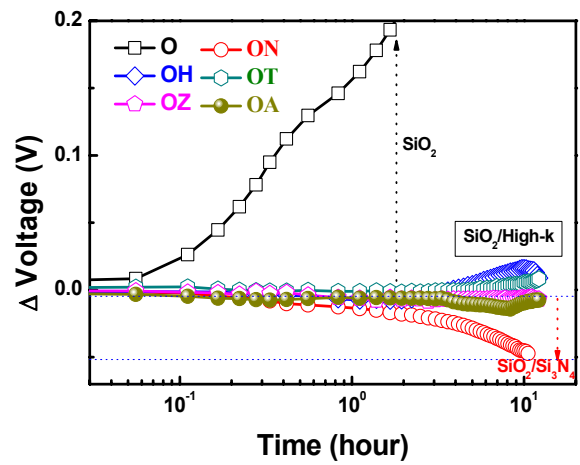


Fig. 4. Drift rate of the O, ON, OH, OT, OZ and OA sensing membranes in a pH 7 buffer solution during 12 hours.

high-k 물질이 기존의 SiO_2 , Si_3N_4 에 비해 표면에 상대적으로 fast response site가 많기 때문에 SiO_2 와 Si_3N_4 보다 고 감도 특성을 보임을 알 수 있다 [5,6]. 또한, pH 용액에 따른 기준전압의 선형성은 99 % 이상으로 모든 소자에서 우수했다. 감지막에 따른 EIS 소자의 감지감도 및 선형성은 표 1에 정리되었다.

그림 3은 히스테리시스 (hysteresis) 전압 특성을 나타내는 그래프이다. 히스테리시스 전압은 급격한 pH 변화에 따른 소자의 열화를 평가하는 것으로써, 처음 pH7 용액에서의 기준전압과 마지막 pH7 용액에서의 기준전압의 차이로 정의하였다. 각 pH 용액 당 2분의 간격으로 5회 씩 측정하였으며 pH7-pH10-pH7-pH4-pH7 순서로 V_R 의 변화를 살펴보았다. 여기서 나타나는 히스테리시스 현상은 surface site 모델로 설명이 되며, 감지막 표면 내부에 존재하는 slow site와 전해질의 이온이 반응하여 발생하는 비이상적인 효과이다. 즉, 감지막이 전해질에 장시간 노출됨에 따라 감지막 표면에 수화층을 형성하게 되고 이를 통해 이온이 쉽게 확산된다 [5]. 이 확산된 이온이 slow site와 반응하여 소자의 열화를 발생시켜 소자의 신뢰성에 대한 문제를 유발시킨다. 실험 결과, 급격한 pH 변화와 그 변화에 장시간 노출되었을 때 기존의 SiO_2 감지막을 갖는 소자에서 173 mV로 열화 현상이 크게 발생하였다. 이에 반해 high-k 물질을 감지막으로 갖는 소자에서는 20 mV 이하의 수치로 열화 현상이 크게 감소하였음을 보여준다. 특히, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (OA) 적

층 감지막에서 0.6 mV로 가장 우수한 특성을 나타냈으며, 이는 Al_2O_3 이 전해질 이온의 확산으로 인한 감지막의 손상을 줄였기 때문이다. 표 1에 감지막에 따른 소자의 히스테리시스 특성이 정리되었다.

그림 4는 기준전압의 드리프트 (drift) 효과를 측정 한 그래프이다. 드리프트 효과란 소자의 안정성을 평가할 수 있는 방법으로써 소자를 한 종류의 pH 용액에 장시간 동안 노출시켜서 기준전압의 변화 추이를 조사한다. 본 실험에서는 pH7 용액에서 총 12시간 동안 30분 간격으로 V_R 의 변화를 살펴보았다. 표 1에 감지막에 따른 드리프트 특성이 정리되었다. 드리프트 현상은 수화현상으로 인한 감지막 내부 깊숙이 존재하는 buried surface site나 trap site의 반응에 의해서 발생하며 반응을 유발시키는 이온들의 거동은 분산적 수송모델 (dispersive transport model)로 알려진 호핑과 트래핑 수송 메커니즘 (hopping and/or trap limited transport mechanism)으로 설명될 수 있다 [7]. 장시간 이온에 노출됨에 따라서 이온 침투로 인한 감지막의 실효두께가 달라지게 되고, 결국 소자의 신뢰성에 큰 문제를 일으키게 된다. 측정 결과, 기존의 SiO_2 와 Si_3N_4 감지막과 비교했을 때 high-k 적층막에서는 장시간 사용에도 매우 안정된 특성을 보였다. 그 중에서도 특히 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (OA) 적층 감지막을 갖는 EIS 소자가 화학용액에 대한 안정성이 가장 우수한 특성을 보였다. 이는 히스테리시스 특성과 유사한 결과이며 Al_2O_3 층은 상대적으로 전해질 이온들

Table 1. pH sensing characteristics of all the sensing membranes.

	pH sensitivity (mV/pH)	Linearity (%)	Hysteresis voltage(mV)	Drift rate (mV/h)
O	38.7	99.32	173.0	45.24
ON	49.7	99.55	20.9	3.86
OH	55.3	99.91	6.9	1.88
OT	52.6	99.51	13.9	0.61
OZ	53.9	99.80	22.1	0.44
OA	53.1	99.80	0.6	0.25

의 침투로 인한 손상이 적고, 또한 화학용액에 대한 안정성이 우수한 물질임을 알 수 있다 [8].

결론적으로, 다양한 high-k 물질의 히스테리시스와 드리프트 그리고 감지 감도를 평가하여 각각의 물질이 갖는 이온 감지 특성을 조사하였으며, 특히 OA 감지막이 화학용액에 대해 가장 우수한 안정성을 보이는 것으로 평가되었다. 반면에 감지 감도 측면에서는 OH 감지막이 우수하였으나, 화학적 안정성이 OA 보다는 좋지 않음을 알 수 있었다.

4. 결론

고성능, 고감도의 바이오센서를 제작하기 위하여 high-k 물질을 감지막으로 갖는 EIS 구조의 pH 센서를 제작하였다. 본 연구에서 평가한 high-k 물질로는 HfO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 를 사용하였으며 각각의 감지막에 대한 pH 감지 특성을 평가하였다. 그 결과, 기존의 EIS pH 센서의 감지막으로 사용되는 SiO_2 , Si_3N_4 막과 비교했을 때 high-k 물질의 감지막을 갖는 EIS pH 센서에서 이온 감지 감도와 화학적 안정성 모두 우수하게 나타났다. 특히, high-k 물질 중 HfO_2 에서 감지 감도가 우수한 것으로 평가되었으나, 화학적 안정성이 떨어졌다.

반면에 Al_2O_3 은 화학용액에 대한 안정성 측면에서 최적의 특성을 보임을 확인하였다. 결론적으로, 각 high-k 물질의 특성을 고려하여 바이오센서에 적용하였을 때, 우수한 바이오 분자의 감지 감도뿐만 아니라 높은 신뢰성을 가지는 센서소자의 제작이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 휴먼인지환경사업본부-신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구(2011K000694)로 2011년도 광운대학교 연구년에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] R. Mlika, H. Ben Ouada, R. Ben Chaabane, M. Gamoudi, G. Guilaud, N. Jaffrezic-Renault, and R. Lamartine, *Electrochimica Acta*, **43**, 841 (1997).
- [2] T. M. Pan, J. C. Lin, *Sensor. Actuat.*, **B138**, 474 (2009).
- [3] J. C. Chou and C. Y. Weng, *Mater. Chem. Phys.*, **71**, 120 (2001).
- [4] 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).
- [5] L. Bousse, S. Mostar-shed, B. Van der Schoot, and N. F. de Rooij, *Sensor. Actuat.*, **B17**, 157 (1994).
- [6] L. Bousse and P. Bergveld, *Sensor. Actuat.*, **B6**, 65 (1984).
- [7] T. M. Pan, M. D. Huang, C. W. Lin, and M. H. Wu, *Sensor. Actuat.*, **B144**, 139 (2010).
- [8] T. M. Pan, J. C. Lin, M. H. Wu, and C. S. Lai, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **138**, 619 (2009).