

B 및 Cs 가 이중이온주입된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막의 전해질 용액 중 이온감지특성에 관한 연구

신백균<sup>1</sup>, 박구범<sup>2</sup>, 육재호<sup>2</sup>, 박종관<sup>3</sup>, 김찬영<sup>4</sup>, 이덕철<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>인하대학교 전자전기공학부, <sup>2</sup>유한대학 디지털 전기과, <sup>3</sup>유한대학 정보통신과, <sup>4</sup>우석대학교 전기전자공학부

A study on the ion sensing properties of B and Cs coimplanted Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films

<sup>1</sup>Dept. of Electrical Eng. Inha University, <sup>2</sup>Dept. of Electrical Eng. Yuhan College,  
<sup>3</sup>Dept. of Information and Telecommunication Eng. Yuhan College, <sup>4</sup>Dept. of Electrical Eng. Woosuk Univ.

**Abstract** - 전해질 용액 중에서 내부 이온확산에 의한 드리프트 특성이 거의 없는 장기안정성과 pH 농도 감지 특성이 우수하지만 알칼리 금속 양이온 감지특성이 열악한 silicon nitride 박막의 이온 감지특성을 변화시키기 위하여, 저온화학기상증착법(LPCVD)으로 제작된 silicon nitride 박막에 B 및 Cs를 이중이온주입시켰다. 이중이온주입이 되지 않은 silicon nitride 박막과 B 및 Cs가 이중이온주입된 박막의 전해질 용액 중 pH, pNa, pK, pRb 및 pCs 농도 감지특성을 조사하여 비교하였다. 이중이온주입된 샘플은 이온주입이 되지 않은 샘플에 비해 그 전해질 용액 중 pH 농도 감지도가 현저히 감소한 반면, 전해질 용액 중 알칼리 금속이온농도 감지도는 이온주입되지 않은 샘플에 비해 현저히 증가하는 특성을 보였다.

(High Temperature Oxide; 이하 HTO라 함) 박막을 이온주입 마스크로 사용하였으며, 그 때 HTO 박막의 두께는 주입되는 이온들의 주어진 가속에너지에서의 R<sub>0</sub> 값이 되도록 하였다. 기판의 뒷면에는 진공증착법으로 Al 박막을 증착하여 하부 전극을 제작하였다. 이렇게 제작된 silicon nitride 박막의 절연층-실리콘(Insulator-Silicon; 이하 IS라 함) 구조의 시편을 전해질 용액에서 접촉시킨 상태에서 pH, pNa, pK, pRb 및 pCs 농도를 변화시켜가면서 C-V 특성변화를 추적하는 것으로 이온감지특성을 조사하였다. 이온주입된 silicon nitride 박막과 이온주입되지 않은 박막의 이온감지 특성의 차이점을 비교분석하였다.

1. 서 론

실리콘 질화물(이하 silicon nitride라 함)은 pH-ISFET의 우수한 감지물질로 보고되고 있다.<sup>1-3)</sup> Silicon nitride를 감지물질로 한 pH-ISFET은 전해질 용액 중의 pH 농도의 검출에도 이용될 수 있을 뿐만 아니라, 그 상부에 적절한 바이오 감지물질이 고정화되면 바이오 감지용 FET 센서의 트랜스듀서로도 응용될 수 있다.<sup>4,5)</sup> 더욱이 silicon nitride는 전해질 용액과 접촉된 시에 우수한 이온장벽으로서의 장점을 갖고 있으며, 그 제작공정이 기존의 IC 프로세스와 완벽하게 호환되므로 그러한 응용분야에서 활발히 연구되고 있다.

본 연구에서는 silicon nitride가 우수한 이온장벽으로서의 장점을 보유하고 있는 점을 염두에 두고, 전해질 용액 중에서 막 내부로의 이온확산으로 인해 장기안정성에 문제를 보이고 있는 SiO<sub>2</sub> 계열 알칼리 금속이온 감지막의 대체물질로서의 가능성을 조사하고자 한다. 순수한 silicon nitride 박막 자체는 매우 우수한 pH 농도 감지막이며 Na 및 K 등 알칼리 금속이온에는 거의 감지성을 보이지 않는다. 따라서 silicon nitride의 알칼리 금속이온 감지성을 향상시키기 위해서는 적절한 물질을 도핑시켜야 한다.

Wong 등은 silicon nitride에 B를 주입량의 변화를 주면 이온주입한 바 있으며, B의 최대 주입량은 1×10<sup>16</sup>/cm<sup>-2</sup> 이었다.<sup>6)</sup> 그러나 그 pNa 및 pK 감지성은 거의 향상되지 못하였다. 그러므로 B를 이온주입공정으로 도핑하여 silicon nitride의 알칼리 금속이온 감지성을 향상시키는 것은 효과적이지 못하고, 다른 이온을 주입시켜야 될 필요가 있을 것으로 판단된다. 또한 Wong 등이 보고한 연구에서는 주입되는 B가 silicon nitride 표면에 가장 많은 농도로 이온주입되도록 이온주입 공정이 최적화 되지 못하였다.

본 연구에서는 silicon nitride 박막을 LPCVD 공정으로 Si/SiO<sub>2</sub> 기판 위에 제작한 후, B 및 P 이온을 각각 이온주입 하였다. 또한 B 와 Cs 이온을 silicon nitride 박막에 이중이온주입하였다. 이온주입 공정에서는 주입되는 이온들이 silicon nitride의 표면에서 최대의 농도분포를 갖도록 LPCVD 법으로 제작한 silicon dioxide

2. 측정결과 및 고찰

2.1 특성측정결과

그림 1은 pH, pNa 및 pK 농도 측정에 사용된 샘플의 단면도를 나타내었다.

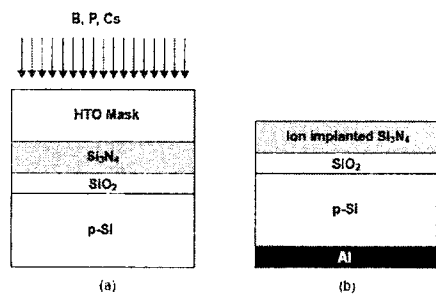


그림1 측정 샘플의 단면도 (a)이온주입공정시 (b) 이온주입과 HTO 마스크를 제거한 후

이온주입된 샘플과 이온주입 되지 않은 pH 농도 감지 특성은 측정용액을 0.5 pH 단위로 pH 3에서 pH 11로 변화시키면서 조사하였으며, 알칼리 금속이온 농도 감지 특성은 각각 pNa(pK, pRb, pCs) 5에서 pNa(pK, pRb, pCs) 1의 범위로 변화시키면서 조사하였다. Silicon nitride 박막은 대기 중 및 전해질 용액 중에서 표면에서 [nm] 두께의 자연산화층이 성장함이 알려져 있으며, 이는 silicon nitride의 pH 농도감지 특성을 열화시킨다. 따라서 pH 농도감지특성 측정용 샘플의 경우에는 5% HF 용액으로 그 표면을 에칭한 것과 에칭하지 않은 샘플로 나누어 조사하였다. 표1에 다양한 공정조건에서 이온주입된 silicon nitride와 이온주입되지 않은 샘플의 pH 3\* pH 11 구간에서의 평균 감지도를 나타내었다.

B 또는 P가 이온주입된 샘플의 경우에는 주입량의 크기에 관계없이 이온주입되지 않은 silicon nitride 박막과의 유사한 pH 감지도를 보이고 있다. 또한 5% HF 용액으로 에칭한 샘플의 경우에는 에칭하지 않은 샘플과 비교하여 pH 농도 감지도의 차이가 존재하지만, 그 경향

은 5% HF 용액으로 에칭된 샘플과 에칭되지 않은 샘플 간에 비교할 때는 거의 유사한 차이를 보인다.

표2 이온주입되지 않은 silicon nitride 및 B, P, B+Cs 이온주입된 silicon nitride 박막의 pH 감지특성

Layers	Integral pH sensitivity (mV/pH)	
	etched	unetched
As-deposited Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	57.58	46.47
B (1 × 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup> ) implanted Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	57.4	48.2
B (1 × 10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> ) implanted Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	56.6	46.8
B (3 × 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> ) implanted Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	58.4	45.3
B (5 × 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> ) implanted Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	57.9	45.9
P (1 × 10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> ) implanted Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	58.3	48.6
P (1 × 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> ) implanted Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	58.6	48.5
B (5 × 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> )-Cs (7 × 10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> ) coimplanted Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	54.6	33.2
B (5 × 10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> )-Cs (2 × 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> ) coimplanted Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	54.5	33.9
B (5 × 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> )-Cs (8 × 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> ) coimplanted Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	54.6	35.6

B와 Cs가 이중이온주입된 샘플의 경우에는 그 표면은 5% HF 용액으로 에칭하였을 경우 이온주입되지 않은 샘플보다 약 3~4 [mV/pH] 정도 낮은 pH 감지도를 보였다. 같은 샘플을 에칭하지 않은 경우에는 pH 감지도가 현저히 저하하여 5% HF 용액으로 에칭한 샘플과 비교해서 약 20 [mV/pH] 정도 낮은 pH 감지도를 보임을 알 수 있다. 서로 다른 주입량으로 B와 Cs가 이중이온주입된 샘플들간의 비교에서는 5%HF 용액으로 에칭한 경우나 에칭하지 않은 경우 모두 주입량의 차이에 따른 pH 농도차이는 거의 보이지 않는다. 그림2, 3에는 B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride 샘플들의 pNa 및 pK 농도 감지특성을 이온주입되지 않은 샘플과 비교하여 나타내었다.

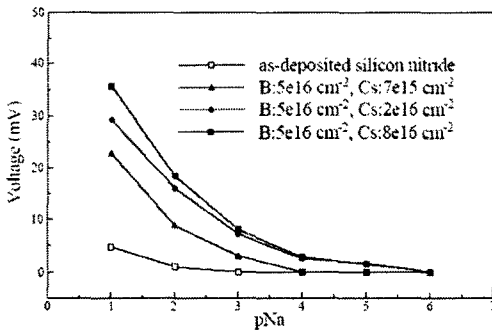


그림2 B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride 및 이온주입되지 않은 것의 pNa 감지특성

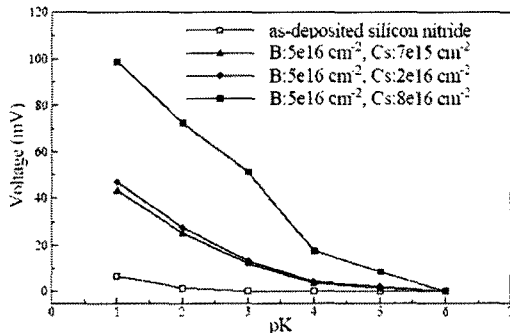


그림3 B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride 및 이온주입되지 않은 것의 pK 감지특성

이온주입이 되지 않은 silicon nitride 박막의 경우 알칼리 금속이온 감지특성이 고농도인 pNa(pK) 1에서야 나타나는데 반해, B와 Cs가 이중이온주입된 샘플은 저농도인 pNa(pK) 5에서도 뚜렷하게 나타남을 볼 수 있다. 이온주입이 되지 않은 silicon nitride와 B와 Cs가 이중이온주입된 샘플의 pH 농도감지특성에서는 거의 차이가 없지만, 세 가지 다른 주입량으로 B와 Cs가 이중이온주입된 샘플 모두 이온주입에 의한 불순물 도핑효과에 의해 알칼리 금속이온감지특성이 현저히 상승했음을 알 수 있다.

그림 4와 5에는 B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride 샘플들의 pRb 및 pCs 농도 감지특성을 이온주입되지 않은 샘플과 비교하여 나타내었다. B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride의 pNa, pK, pRb 및 pCs 이온농도감지특성을 비교해 보면, pK 농도에 대한 감지특성이 가장 우수하고, pNa 농도에 대한 감지특성이 가장 나쁨을 볼 수 있다.

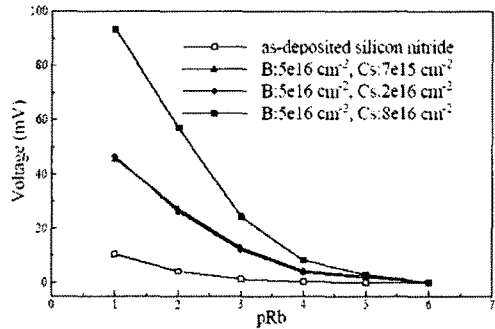


그림4 B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride 및 이온주입되지 않은 것의 pRb 감지특성

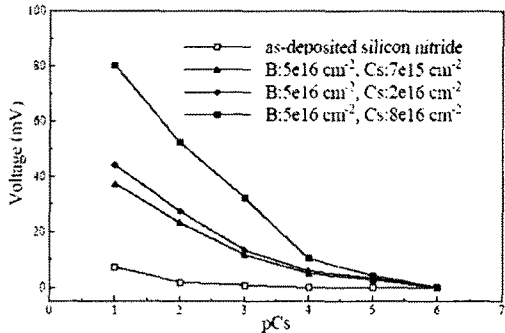


그림5 B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride 및 이온주입되지 않은 것의 pCs 감지특성

## 2.2 고찰

B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride 샘플중 5% HF 용액으로 에칭된 것은 이온주입되지 않은 샘플과 비교할 때 pNa 및 pK 농도 감지특성의 변화가 미미했다. 그러나, 그림 2-5에서 볼 수 있는 것처럼, 5% HF 용액으로 표면이 에칭되지 않은 B와 Cs가 이중이온주입된 샘플은 알칼리금속이온 감지특성이 현저히 향상되었음을 볼 수 있다. 이것은 이중이온주입에 의한 알칼리 금속이온 감지특성의 향상은 silicon nitride 표면에 존재하는 자연산화층과 더 밀접한 관계가 있음을 의미한다.

B와 Cs가 이중이온주입된 세 가지 silicon nitride 샘플의 경우, Cs의 주입량이 많을 수록 알칼리 금속이온 감지특성이 좋음을 알 수 있다. 5% HF 용액으로 표면

을 예칭한 샘플과 예칭하지 않은 샘플의 알칼리 금속이온 감지특성을 비교하면, 알칼리금속이온 감지특성의 개선이 전적으로 이중이온주입에 의한 불순물 도핑효과에만 의한 것이 아니라, silicon nitride 표면에 존재하는 자연산화층의 성장이 이온주입된 표면의 B 및 Cs에 의해 활성화된 것에 더 많이 영향을 받았음을 알 수 있다.

silicon nitride에 B와 Cs를 이중이온주입한 박막의 경우 이온주입 전에 비하여 알칼리금속이온에 대한 감지특성이 현저히 상승하였지만, 그 감지특성의 크기는 상용화가 가능한 수준에는 도달하지 못한다. 본 연구에서 수행된 B와 Cs의 이중이온주입공정에서는 적절한 두께의 ITO를 마스크로 사용하여 silicon nitride 표면에 주입된 이온들의 농도가 최대로 되도록 하였으며, 그 주입량 또한 비교적 많은 양이었다. 따라서, silicon nitride에 B와 Cs를 이온주입하는 것으로 상용화 가능 수준인 Nernstian 값(59.1 [mV/dec])에 근접하는 알칼리 금속이온 감지특성을 도달하는데 어려울 것으로 예상된다. 그러나 이중이온주입된 샘플의 알칼리금속이온 감지도가 표면의 자연산화층의 성장과 밀접한 관계가 있다는 사실을 고려해 볼 때, 이중이온주입 후 산소 분위기에서 열처리를 할 경우 알칼리 금속이온 감지도가 보다 더 향상될 수 있음이 기대된다.

### 3. 결 론

주입량의 차이가 있음에도 불구하고 B 또는 P가 이온주입된 silicon nitride는 이온주입되지 않는 것과 거의 유사한 pI 감지특성과 알칼리 금속이온감지특성을 보였다. B의 이온주입에 이어서 silicon nitride에 Cs를 추가로 이온주입했을 경우 그 pI 감지도는 현저히 변화하여, 세 가지 다른 주입량으로 B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride 샘플은 이온주입이 되지 않은 silicon nitride 보다 20 [mV/pI] 정도 낮은 33~35 [mV/pI] 범위의 pI 감지특성을 보였다.

B와 Cs가 이중이온주입된 silicon nitride 박막은 주입되지 않은 샘플에 비해 그 알칼리 금속이온 감지특성이 현저히 개선되었으며, Cs의 주입량이 클 수록 그 상승값이 더 컸다. B와 Cs의 이중이온주입에 의한 알칼리 금속이온 감지도의 상승은 silicon nitride 표면의 자연산화층의 성장이 주입된 B와 Cs이온에 의해 촉진되는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

본 연구에서 수행된 이온주입공정이 B와 Cs 이온이 silicon nitride 표면 부근에서 최대 농도분포를 갖도록 최적화 되었으며, 주입량이 매우 큰 것을 고려할 때, silicon nitride의 알칼리금속이온 감지특성은 B와 Cs의 이중이온주입 공정만으로는 실용화 가능한 정도까지 향상되기 어려울 것으로 판단된다. 이를 위해서는 B와 Cs의 이중이온주입 공정 후에 후속 열처리 과정을 산소분위기에서 수행하여 silicon nitride 표면의 산화층 성장을 보다 촉진시켜야 할 것으로 예상된다.

### [참 고 문 헌]

- [1] T. Matsuo et al., "pH ISFETs using  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ , and  $SiO_2$  gate Thin Films", IEEE Trans. on Electron. Devices, ED-26, No.11, p.1856 1867, 1979
- [2] W. Moritz et al., "ISFET combination pH/pF for the fast Determination of very low Fluoride Concentrations using Acid Solutions", Sensors and Actuators, B13 14, p.217 220, 1993
- [3] L. Bousse et al., "Time dependence of the Chemical Response of Silicon Nitride Surfaces", Sensors and Actuators, B1, p.361 367, 1990
- [4] T. Kuriyama et al. "New Fabrications Methods of Enzyme Immobilized Membrane for ENFET", Proc. 2nd Int. Meeting Chem. Sensors, p.568 571, 1986
- [5] T. Kuriyama et al., "Integrated Multibiosensors

fabricated on SOS Chip", Chemical Sensor Technology, Vol.2, Elsevier, p.191 204, 1988

[6] H. S. Wong et al., "The Ion Sensitivity of Boron implanted Silicon Nitride Chemical Sensors", Journal of Electrochemical Society, Vol.136, p.2968 2972, 1989