

논문 96-5-2-03

Sol-Gel법으로 형성한 Ta₂O₅ 게이트 ISFET의 pH 드리프트 특성

권대혁*, 조병욱**, 김창수***, 손병기***

pH-Drift Characteristics of Sol-Gel-Deposited Ta₂O₅-Gate ISFET

Dae-Hyuk Kwon*, Byung-Woog Cho**, Chang-Soo Kim*** and Byung-Ki Sohn***

요 약

감지막 내부로의 수소이온 확산은 pH-ISFET에서 드리프트로 작용하므로 초박막화된 감지막은 드리프트 시간을 최소화할 것이라는 새로운 인식을 가지고 pH-ISFET의 최대 단점인 드리프트 특성을 개선하기 위하여 sol-gel법으로 Ta₂O₅수소이온 감지막을 약 70Å 정도로 초박막화시킨 ISFET를 제조하고 그 동작특성을 조사하였다. 제조한 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET는 약 59 mV/pH의 높은 감도를 나타내었고, pH 3~11 범위에서 pH에 따른 ISFET의 출력전압변화는 우수한 선형성을 나타내었으며, 또한 출력전압의 변동에 의한 평균 pH 드리프트는 약 0.06 pH/day로서 비교적 작은 값을 나타내었다.

Abstract

The diffusion of hydrogen ions into a sensing membrane causes the output voltage of pH-ISFET to vary with time, which might be considered to be drift in this sensor. We tried to deposit ultra-thin film for minimizing the drift that has been considered to be main obstacle for putting pH-ISFET to practical use. In this paper, tantalum pentoxide, known as a good pH sensing membrane, was formed to about 70Å thick by sol-gel method on Si₃N₄/SiO₂-gate of pH-ISFET. The fabricated Ta₂O₅-gate pH-ISFET showed good sensitivity(about 59mV/ pH) and good linearity in the range of pH 3~11, and had relatively small average pH drift of about 0.06 pH/day.

1. 서론

지금까지 알려진 수소이온 감지막으로는 SiO₂,

Al₂O₃, Si₃N₄ 및 Ta₂O₅ 등이 있으며, 이들 중 Si₃N₄ 및 Ta₂O₅ 는 이들의 높은 감도와 안정된 특성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.¹¹⁻³¹ 그러나 이러한 물질로 제조된 pH-ISFET는 이론치에 가까운 감도를 나타내는 반면 오랫동안 수소이온 용액속에 두었을 때 감지막 표면의 특성 열화 또는 막의 수화에 의해 상당한 드리프트를 나타내어 상용화에 많은 어려움이 있었다.⁴¹

pH-ISFET에서 드리프트는 막의 특성에 따라 매우 다양하게 나타난다. pH-ISFET의 수소이온 감지원리는 크게 site-binding모델⁵¹과 확산모델⁶¹으로 구별된다. Site-binding모델은 감지막 표면의 산소자리에 수소이온이 흡·탈착하면서 계면전위를 발생시킨다는 이론으

* 경북산업대학교 전자공학과
(Dept. of Electronic Eng., Kyungpook Sanup University)

** 경북대학교 전자공학과
(Dept. of Electronic Eng., Kyungpook National University)

*** 경북대학교 센서기술연구소
(Sensor Technology Research Center, Kyungpook National University)

<접수일자 : 1996년 2월 1일>

로 pH-ISFET의 빠른 감응속도가 이를 증명하고 있다. 확산모델은 감지막 내부로 수소이온이 확산되면서 막 전위를 변화시킨다는 이론으로 확산에 따른 감응속도가 늦을 뿐만 아니라, 이력효과(hysteresis effect), 기억 효과(memory effect)를 나타낸다. 이들 모델에 대한 많은 연구논문^[7-8]들이 발표되고 있지만, pH-ISFET의 감지이론으로 결정하기에는 미흡한 상태이다. 즉 pH-ISFET의 응답속도는 수초로 매우 빠르게 감응하며, 이 최초의 응답이 거의 감도를 결정하지만, 피측정 용액내에서 출력값이 조금씩 변화하는 드리프트 현상을 나타낸다. 이 현상은 주로 site-binding 모델에 의한 것이나, 감지막 내부로 수소이온이 확산됨에 따른 매몰 자리(buried layer site)수가 증가하여 출력값이 변화하는 확산모델에 의한 부수적인(2차적인) 감지특성을 수반함을 알 수 있다. 따라서 보다 정확한 pH-ISFET의 감지이론을 도출하기 위해서는 site-binding 모델과 확산모델이 동시에 존재하는 것으로 가정하고 측정시간에 따른 출력 변화를 조사하여 실험적 근거를 우선 확보하여야 한다.

본 논문에서는 pH-ISFET의 최대 단점인 드리프트 특성을 개선하기 위하여, pH-ISFET의 감지원리로서 site-binding과 확산모델이 동시에 존재하는 것으로 가정하여 수소이온 감지막중 표면 site가 가장 많은 Ta₂O₅막^[9]을 선택하였다. 그리고 수소이온이 감지막 내부로 확산하는 시간을 최소화시켜 드리프트 및 기억 효과를 개선하기 위해 여러 박막형성방법중 제조장치의 가격이 저렴하고, 막의 조성비 조절이 용이하며, 균일성이 뛰어난 뿐만 아니라, 초박막의 형성이 가능한 sol-gel법을 선택하였다.

II. Ta₂O₅ 게이트 ISFET의 제작

그림 1은 sol제조 반응기의 개략도이다. Ta₂O₅막의 제조과정은 그림 2와 같다. 먼저 반응기 속으로 분산매인 에탄올을 주입한 후 tantalum ethoxide [Ta₂(OC₂H₅)₁₀] (이하 T.E.로 표시함)를 미량씩 일정한 시간 간격으로 서서히 분산시켰다. 반응기의 온도는 oil bath를 이용하여 약 80℃로 일정하게 유지시켰으며, 자기교반기로 에탄올에 T.E.를 골고루 분산시켰다. 이때 80℃의 온도에서 에탄올은 증발이 되나 약 5℃의 응축기에 의해 계속적으로 환류되며 이 반응과정은 장시간 지속된다. Sol-gel법에 있어서 막의 질은 원료

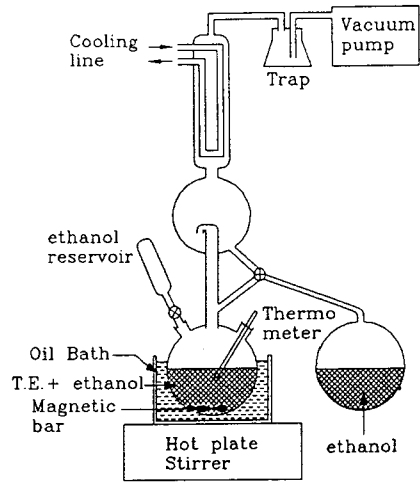


그림 1. Ta 용액제조를 위한 반응기.
Fig. 1. Reactor for the preparation of Ta solution.

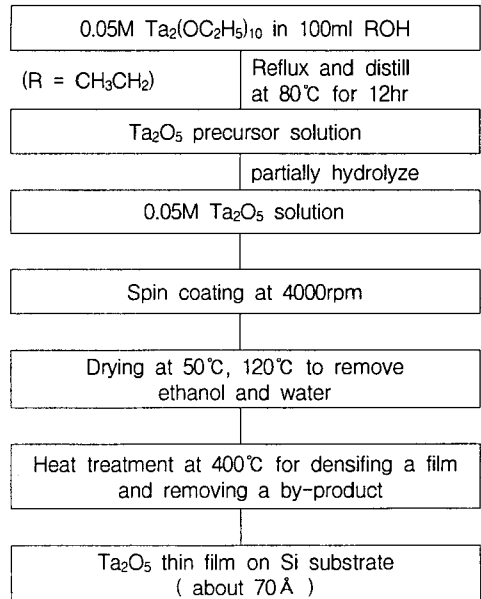
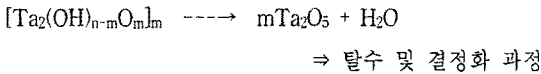
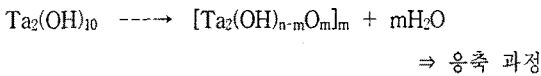
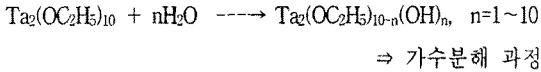


그림 2. Ta₂O₅ 박막 형성 공정 순서.
Fig. 2. Process sequence of Ta₂O₅ thin film fabrication.

물질의 가수분해 정도에 의해 결정되어지는데,^[10] 본 실험에서는 일정 물비로 에탄올에 물을 첨가한 후 이를 앞에서 제조한 sol에 미량씩 일정한 시간 간격으로 주입하여 가수분해 속도를 조절하였다. 가수분해에 사용한 물로서 탈 이온화된 3차 증류수를 사용하였다. 또

한 국부적인 급격한 가수분해로 인해 colloid입자들이 더 덩어리가 형성되는 것을 막기 위해 peptizer로 HCl을 첨가하였다. T.E.에 대한 물의 몰비를 변화시켜 형성한 Ta₂O₅박막의 특성분석을 하였다.

Ta₂O₅의 형성과정을 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



가수분해와 응축이 완료된 Ta용액을 실리콘 기판(p-type, 100, $\rho=5\sim 8\Omega \cdot \text{cm}$)위에 4000 rpm의 회전속도로 약 30초 동안 스펀코팅한 후 건조하였다. 건조는 에탄올과 수분의 급격한 증발로 인한 막의 균열을 막기 위해 낮은 온도에서 하였는데, 에탄올을 건조시키는 과정과 수분을 건조시키는 과정으로 나누어 각각 약 40°C 및 약 120°C에서 공히 6시간씩 건조하였다. 또한 400°C의 산소분위기에서 열처리하여 막의 치밀화 및 Ta와 산소의 조성비를 조정하였으며, 열처리온도를 달리하여 제조한 Ta₂O₅막의 X선 회절분석을 통해 Ta₂O₅의 결정상 변화를 조사하였다. 그림 3에 제조한 소자의 단면도를 나타내었다. ISFET의 게이트부분에 sol-gel법으로 형성된 Ta₂O₅의 두께는 약 70Å였다.

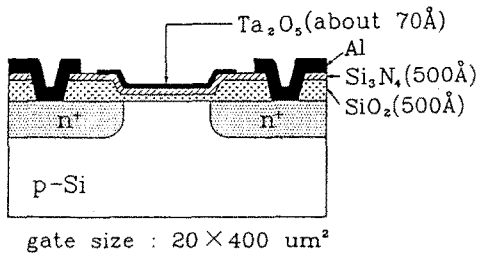


그림 3. Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET의 단면도.

Fig. 3. Cross-sectional diagram of Ta₂O₅-gate pH-ISFET.

III. 결과 및 고찰

1. Ta₂O₅막의 특성

실리콘 기판(p-type, 100, $\rho=5\sim 8\Omega \cdot \text{cm}$)위에 형성·건조한 gel형태의 Ta₂O₅박막은 열처리 조건에 따라 비정질에서 다결정으로 변화하였다. Ta₂O₅ 박막의 결정상이 다결정으로 바뀔 경우 입계로의 누설전류가 비정질일 때 보다 증가하여 pH-ISFET는 불안정한 동작 특성을 나타내게 되므로 Ta₂O₅ 박막의 열처리 조건은 매우 중요한 요소이다.^[11] 그림 4는 그림 2의 과정에 따라 약 1000Å 정도의 두께로 실리콘 기판위에 형성시킨 Ta₂O₅ 박막의 열처리 온도에 따른 상변화를 조사한 X선 회절분석결과이다. 대개 600°C에서 부터 다결정 구조로 바뀌기 시작하여 약 800°C에서 α -Ta₂O₅ 다결정이 형성됨을 알 수 있다. Ta₂O₅ 박막을 pH-ISFET에 적용하기 위해서는 누설전류가 작은 비정질이 요구되고, 또한 그 상태에서 치밀한 막이 요구되므로, 이들의 상호보완적인 성질을 고려하여 게이트에 Ta₂O₅가 형성된 pH-ISFET의 열처리 온도는 400°C로 하였다.

pH-ISFET의 성능을 결정하는 중요한 요소 중 하나인 감도는 감지막 표면의 감지 site 수에 의해 결정되는데, Ta₂O₅의 경우 감지 site는 Ta-O로 알려져 있다.^[6] 즉, 표면 산소자리 수의 증가는 감도와 직결되는 것이라 할 수 있다. 따라서 열처리 분위기 가스로 고순도의 산소를 사용하여 표면의 산소자리 수를 증가시켰다. 그림 5는 약 400°C로 O₂ 분위기에서 약 1시간 동안 열처리한 Ta₂O₅ 박막의 AES 분석 결과이다. 산소 분위기에서의 열처리는 막 내부에 존재하는 산소의 외부 확산을 막을 뿐 아니라, 미량의 산소를 막 내부로 공급하여 표면의 산소농도를 증가시키는 효과가 있음을 알 수 있다.^[11]

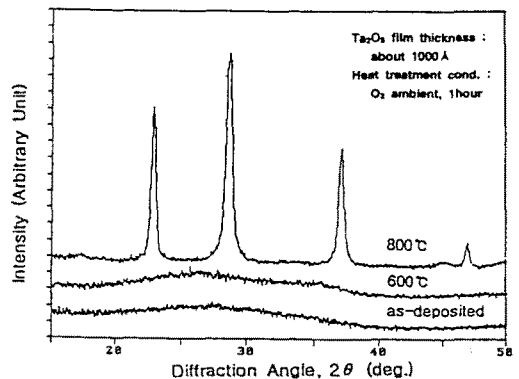


그림 4. Ta₂O₅막의 XRD패턴.

Fig. 4. XRD patterns of Ta₂O₅ thin films.

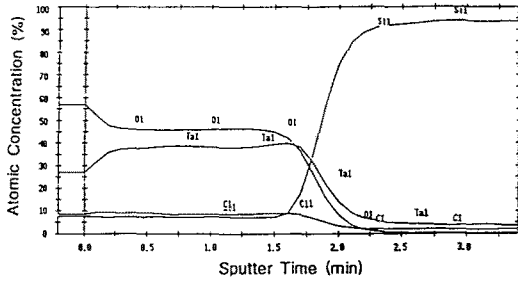


그림 5. Ta₂O₅막의 AES 깊이방향 분석 결과.
Fig. 5. AES depth profile of Ta₂O₅ thin film.

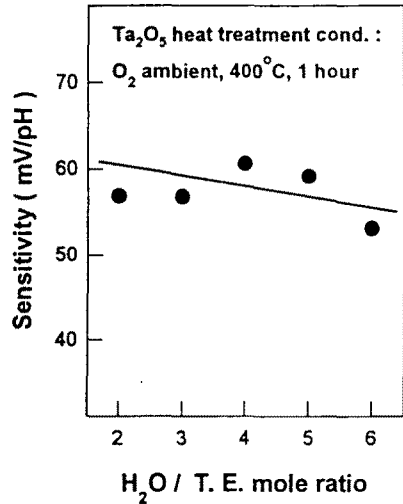
2. ISFET의 pH 감도 특성

pH-ISFET의 pH 감응 측정에는 소스-드레인 전압 및 전류를 일정하게 고정시키고 pH변화에 따른 소스 전위변화를 측정하는 영위법인 null-balance 방법이 이용되었다. 또한 기준전극(Ag/AgCl)을 사용하여 용액 내에 일정한 전위를 유지시켜 ISFET의 게이트에 안정된 전압을 인가하였으며, 소스-드레인간의 전압과 전류는 각각 3V, 120 μ A로 고정하여 ISFET를 포화영역에서 동작시켰다.

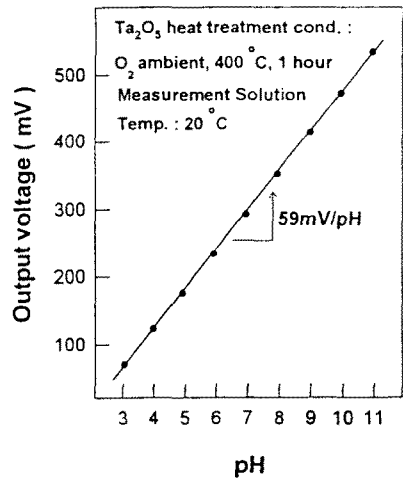
그림 6(a)는 여러가지 용액농도에서 제조된 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET의 감도를 나타내는 그림으로서 물과 T.E.의 비가 4:1과 5:1에서 이론치인 59 mV/pH 가 가까운 감도를 나타내고, 물의 양이 더욱더 증가할수록 감도가 감소하는 경향을 나타낸 것으로 보아 H₂O/T.E. 비가 4:1 및 5:1일때 감지막의 구조가 Ta₂O₅에 가장 가까운 조성비를 가지는 것으로 생각하고 물과 T.E.의 비를 5:1로 결정하고 실험을 하였다. 또한 그림 6(b)는 5:1로 제조된 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET의 pH 3~11 범위에서 측정한 감도로서 약 59 mV/pH의 높은 감도와 좋은 선형성을 나타내었다. 이 결과로 부터 sol-gel법이 초박막 Ta₂O₅ 수소 이온 감지막 제조를 위한 적합한 방법임을 알 수 있었다.

3. ISFET 출력전압의 드리프트 특성

그림 7은 sol-gel법으로 제조한 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET의 시간에 따른 출력전압의 드리프트를 나타낸 것이다. 소자의 장기안정도는 pH 7 용액에서 수일 동안 측정하였으며, 온도와 빛에 의한 드리프트를 배제하기 위해 용액의 온도를 항상 일정하게 유지하고 외부로부터의 빛을 차단한 상태에서 측정을 하였다. 그림 7에서 알 수 있듯이 소자를 처음 용액 속에 담고



(a)



(b)

그림 6. (a) T.E.와 물의 몰비에 따른 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET의 감도변화

(b) pH에 따른 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET의 출력전압.

Fig. 6. (a) Sensitivity variation of Ta₂O₅-gate pH-ISFET according to the ratio of T.E. and H₂O

(b) Output voltage of Ta₂O₅-gate pH-ISFET according to pH.

약 하루 정도는 드리프트가 다소 크게 나타났으며, 시간이 증가할 수록 드리프트의 기울기가 점점 줄어들어 포화되는 특성을 보였다. 이렇게 일정시간 후 드리프트

트가 포화되는 것은 막의 수화가 완료되어 나타나는 현상이며, 그 이후의 완만한 기울기를 가지는 드리프트 특성은 Ta₂O₅/Si₃N₄ 계면전위의 변화에 의한 것으로 생각된다. 측정된 소자의 평균 드리프트는 약 0.06 pH/day로 지금까지 발표된 어떤 연구 결과보다 우수한 특성을 보였으며, 이는 sol-gel법으로 제조한 초박막 감지막에 의해 수화시간이 짧아졌고, 이에 따라 드리프트 시간이 감소한 것임을 알 수 있다.

그림 8은 본 연구자가 보고한 바 있는 RF 반응성 스퍼터링한 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET에 대한 출력전압의 장기안정도이다.^[1] 이때 Ta₂O₅ 막의 두께는 약 500 Å으로 RF 스퍼터링법으로는 초박막을 형성할 수 없

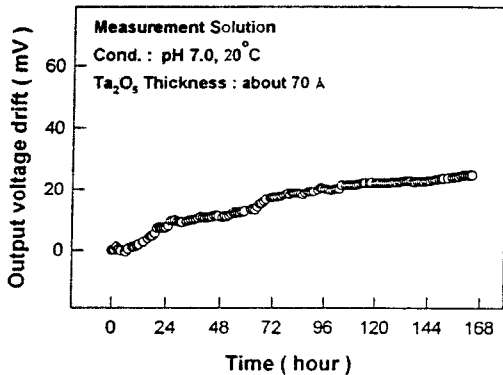


그림 7. Sol-gel법으로 형성한 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET에 대한 출력전압 드리프트.

Fig. 7. Output voltage drift of sol-gel-deposited Ta₂O₅-gate pH-ISFET.

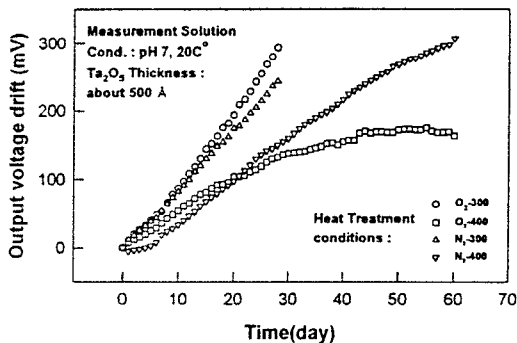


그림 8. RF 반응성 스퍼터링한 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET의 출력전압 드리프트.

Fig. 8. Output voltage drift of RF-sputtered Ta₂O₅-gate pH-ISFET.

었다. 그러나, 동일 측정환경 및 같은 게이트 크기를 가지는 Si₃N₄ pH-ISFET를 바탕소자로 하여 sol-gel법으로 Ta₂O₅막 두께를 감소시켜 단기간(약 1주일)의 드리프트 특성이 크게 개선할 수 있었다.

IV. 결론

pH-ISFET의 최대 단점인 출력전압의 이동률 특성을 개선하기 위하여 기존의 수소이온 감지이론인 site-binding 및 확산모델이 독립적으로 존재하지 않고 병합되어 존재하는 것으로 가정하고 실험적 접근을 하였다. pH-ISFET에서 site-binding모델은 주로 응답속도 및 감도 등의 전체적인 주요특성을 결정하게 되고, 감지막 내부로 수소이온이 확산됨에 따라 표면자리 외에 막 내부의 매몰자리가 추가로 2차적인 감지 특성을 발생시키며, 이는 ISFET에서 출력전압의 이동을 발생시킨다. 따라서 본 논문에서는 감지막중 표면자리가 가장 많은 것으로 알려진 Ta₂O₅막을 선택하고, pH-ISFET의 게이트로서 sol-gel법으로 70Å 이하의 Ta₂O₅초박막을 형성하여 감지막 내에서의 수소이온 확산시간을 최소화시켰다. Sol-gel법으로 형성한 gel 형태의 Ta₂O₅ 박막의 치밀화, 누설전류 및 표면의 감지 자릿수를 고려하여 약 400°C로 산소 분위기에서 약 1시간 동안 열처리하였다. Ta₂O₅ 박막의 두께는 0.05 mole의 Ta 용액을 이용하여 약 70Å으로 하였다. 제조된 Ta₂O₅ 게이트 pH-ISFET는 pH 3~pH 11 범위의 수소이온 농도에서 우수한 선형성과 약 59mV/pH의 높은 감도를 나타내었고, 약 0.06 pH/day의 비교적 안정된 드리프트 특성을 나타내어 본 논문의 새로운 이론적 인식에 대한 실험적 접근이 가능함을 확인하였다. 이러한 실험적 결과를 토대로 하여 앞으로의 지속적인 연구를 통해 새로운 감지이론을 도출할 예정이다.

참고 문헌

- [1] Dae-Hyuk Kwon and Byung-ki Sohn, "Method of fabrication an ion sensitivity field effect transistor with a Ta₂O₅ hydrogen ion sensing membrane," US Patent 07/846, 1993.
- [2] Utis Teravaninthorn, Yuji Miyahara and Toyosaka Koriizumi, "The suitability of Ta₂O₅ as a solid state ion-sensitive membrane."

- Japanese Journal of Applied Physics, vol. 26, No. 12, pp. 2116 - 2120, Dec., 1985.
- [3] P. Gimmel, B. Gompf, and W. Gopel, "Ta₂O₅-gates of pH-sensitive devices: comparative spectroscopic and electrical studies," *Sensors and Actuator*, vol. 17, pp. 195-202, 1989.
- [4] 權大赫, "실리콘 窒化膜 pH-ISFET의 感知膜 表面處理效果," 碩士學位論文, 慶北大學校, 1988.
- [5] D. L. Hareme, L. J. Bousse, J. D. Shott, and J. D. Meinel, "Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators," *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. ED-34, pp. 1700-1707, 1987.
- [6] A. G. Revesz, "On the mechanism of the ion sensitive field effect transistor," *Thin Solid Films*, vol. 41, pp. 643-647, 1977.
- [7] L. Bousse, N. F. De Rooij, and P. Bergveld, "Operation of chemically sensitive field effect as a function of the insulator-electrolyte interface," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-30, pp. 1263-1270, 1983.
- [8] L. Bousse and P. Bergveld, "The role of buried OH sites in the response mechanism of inorganic-gate pH-sensitive ISFETs," *Sensors and Actuators*, vol. 6, pp. 65-78, 1984.
- [9] P. Gimmel, K. D. Scherbaum, W. Gopel, H. H. van den Vlekkert and N. F. De Rooij, "Microstructural solid-state ion-sensitive membranes by thermal oxidation of Ta, *Sensors and Actuators(B)*, vol. 1 pp. 345-349, 1990.
- [10] C. Jeffery Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel science*, Academic press, pp. 97-233, 1990.
- [11] G. S. Oehrlein and A. Reisman, *J. Appl. Phys.*, vol. 54, pp. 6502-6512, 1983.

 著 者 紹 介

권대혁

『센서학회지 제2권 제2호』 논문 93-2-2-04, p.29 참조.
현재 경북산업대학교 전자공학과 조교수.

조병욱

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-08, p.101 참조.
현재 경북대학교 전자공학과 박사과정.

김창수

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-08, p.101 참조.
현재 경북대학교 센서기술연구소 연구원.

손병기

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-08, p.101 참조.
현재 경북대학교 전자공학과 교수, 센서기술연구소 소장.