

# 용액 공정으로 증착된 HfO<sub>x</sub> 감지막을 갖는 Electrolyte-Insulator-Semiconductor 소자의 두께 의존성

이인규 · 조원주<sup>+</sup>

## Thickness Dependence of Solution Deposited HfO<sub>x</sub> Sensing Membrane for Electrolyte-Insulator-Semiconductor (EIS) Structures

In-Kyu Lee and Won-Ju Cho<sup>+</sup>

### Abstract

We fabricated electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) devices using a solution process and measured the sensing properties of EIS devices according to the thicknesses of sensing membrane. For high pH sensitivity and better stability properties, we used SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>x</sub>(OH) layer as a sensing membrane. In this work, HfO<sub>x</sub> sensing membranes were deposited on 5 nm thick SiO<sub>2</sub> buffer layer by spin coater with thicknesses of 15, 31, 42, 55 nm, respectively. As a result, we founded that the thickness of HfO<sub>x</sub> sensing membrane affects to sensitivity and chemical stability of EIS device. Especially, the EIS device with 42 nm thick HfO<sub>x</sub> membrane showed superior sensing ability in terms of pH-sensitivity, linearity, hysteresis voltage and drift rate characteristics than the other devices. In conclusion, we confirmed that it is possible to improve the sensing ability and the chemical stability properties using optimized thickness of sensing membrane and proper annealing process.

**Keywords :** pH sensor, EIS, hfo<sub>x</sub>, High-k sensing membrane, Biosensor

### 1. 서 론

최근 과학 기술이 발달함에 따라 현장에서의 실시간 검사 및 자가 진단 등 질병 치유에 대한 사람들의 관심이 증가하고 있으며, 이에 따라 의료·환경·산업과 같은 많은 분야에서 바이오 센서에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1, 2]. 그 중, EIS (Electrolyte Insulator Semiconductor)는 전해질 속의 이온 농도를 측정하는 대표적인 반도체 센서로, 제조 공정이 간단하고 감지막의 특성 평가가 용이하다는 점에서 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, EIS는 ISFET(Ion Sensitive Field Effect Transistor)으로의 적용이 용이하며 작은 소자 크기 및 견고한 구조, 그리고 빠른 응답 속도와

CMOS 공정과의 호환성이 좋다는 여러 가지 장점들을 가지고 있다 [3, 4]. 최근에는 이러한 EIS 센서의 pH 감지 능력을 향상시키기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등의 높은 유전 상수를 가지는 high-k 물질들이 감지막으로 사용되고 있으며, 그 중 HfO<sub>2</sub>는 큰 유전상수로 인한 높은 출력 특성으로 signal-to-noise ratio (SNR)를 개선시킬 수 있어 많은 연구가 진행되고 있는 물질이다 [5-8]. 일반적으로 EIS 소자의 감지막은 CVD, ALD, RF sputter 와 같은 진공 장비로 증착이 이루어지며 [9-11], 이러한 성막 방식들은 우수한 막의 특성에도 불구하고 고가의 공정 장비와 많은 제작 비용 및 시간을 필요로 한다는 단점이 있다. 따라서, 최근에는 공정 과정이 간단한 용액 공정이나 잉크젯 프린팅 방식들이 활발하게 연구되고 있으며, 이는 제작 단계를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 대면적화에 유리하다는 장점도 가지고 있다[12-15]. 한편, 용액 공정으로 형성한 막의 두께에 대한 감지 특성의 의존성은 아직까지 보고되어 있지 않으며, 우수한 감도와 화학적 안정성을 갖는 소자를 제작하기 위해서는 막의 두께에 대한 최적화가 필요하다.

본 연구에서는 진공 장비를 이용하지 않고 간단한 용액 증착 공정(solution deposition)에 의하여 HfO<sub>x</sub> 감지막을 갖는 EIS pH 센서를 제작하였으며, 감지막의 두께에 따른 감지 특성을 평가하여 최

<sup>1</sup>광운대학교 전자재료공학과(Deprtment of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University)

447-1, Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

<sup>+</sup>Corresponding author : chowj@kw.ac.kr

(Received : May. 21, 2013, Revised : May. 24, 2013, Accepted : May. 27, 2013)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>)which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

적화된 두께를 제시하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 EIS센서의 제작

$\text{HfO}_x$  감지막을 갖는 EIS pH 센서의 단면 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 비저항이  $1\text{--}20 \Omega\text{cm}$  인 (100) 방향의 p-type Si 웨이퍼를 기판으로 사용하였으며 표준 RCA 세정을 실시하였다.  $\text{HfO}_x$  막을 증착하기에 앞서, 기판과 high-k 적층막 사이의 큰 격자상수 차이로 인한 계면 특성의 열화를 방지하기 위하여 완충층의 역할을 하는  $\text{SiO}_2$ 층을 RF 스피터를 이용하여 100 W의 RF power 와  $\text{O}_2/\text{Ar}$  (50/50 sccm) gas 의 분위기에서 5 nm 두께로 증착하였다[16]. 한편, 용액 증착 공정을 위한  $\text{HfO}_x$  전구체는 sol-gel 방법을 이용하여 2-methoxyethanol 20 mL에 hafnium chloride ( $\text{HfCl}_4$ , 99.9%)를 0.1 M 의 비율로 용해시켜 제작하였으며, 완충  $\text{SiO}_2$ 막이 증착된 기판 위에 spin coater 를 이용하여 6000 rpm 에서 30 초 동안 각각 1회, 2회, 3회, 4회 코팅하여 감지막을 증착하였다.

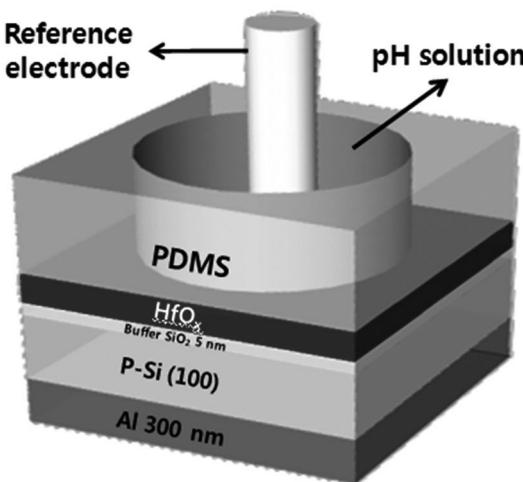


Fig. 1. Schematic illustration of an EIS pH sensor.

코팅 횟수에 따른  $\text{HfO}_x$ 의 두께와 3 회 코팅한 막의 표면 상태를 Fig. 2에 나타내었다. 증착된 막의 용매와 수분을 제거하기 위해  $180^\circ\text{C}$ 에서 10 분 동안 전기오븐을 이용하여 열처리를 실시하였으며,  $\text{HfO}_x$  용액의 화학적 결합력을 높이기 위해 퍼니스를 이용하여 후속 열처리(post deposition annealing) 공정을  $600^\circ\text{C}$ 에서 30 분간  $\text{N}_2$  gas 분위기에서 실시한 후, 급속 열처리(rapid thermal annealing)를  $850^\circ\text{C}$ 에서 30 초간 실시하였다. 이후 e-beam evaporator 를 사용하여 기판 뒷면에 300 nm 두께의 Al 을 증착하였으며, 계면 특성을 개선시키기 위해 다시 한번 퍼니스를 이용하

여  $450^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  gas 분위기에서 30 분간 열처리를 실시하였다. 마지막으로, pH 용액의 주입을 위하여 polydimethylsiloxane (PDMS)로 챔버를 제작하고 실리콘 접착제를 이용하여 EIS 감지막의 상부에 부착하였다.

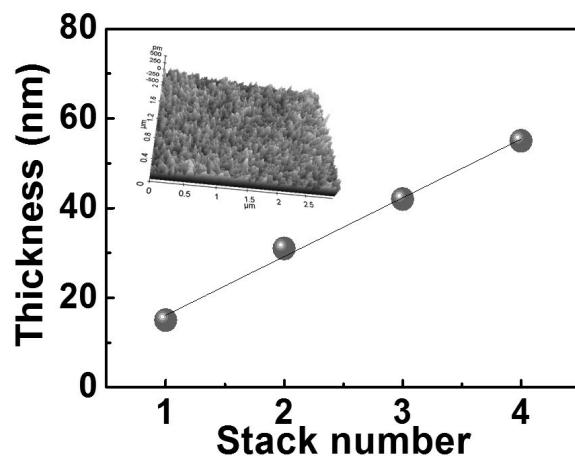


Fig. 2.  $\text{HfO}_x$  thickness by stack number. Inset: a AFM image of the 3 stacked  $\text{HfO}_x$  surface.

### 2.2 측정 방법

제작된 소자의 pH 감지 특성 평가는 HP 4284A LCR meter 장비를 이용하였으며, 100 Hz 의 주파수에서 전압의 변화에 따른 커페시턴스 (C-V) 특성을 측정하였다. 실험에 사용한 pH 용액은 phosphate buffer solution과 NaCl을 혼합하여 제작된 용액을 사용하였으며, 기준 전극은 Ag/AgCl을 사용하였다. 감지 특성은 pH 용액에 따른 소자의 감도와 선형성, pH 용액의 단기 변화로 인한 소자의 신뢰성 평가인 히스테리시스 현상, 하나의 pH 용액 중에서 소자의 장기적 안정성 평가인 드리프트 효과를 통하여 평가하였으며, 모든 실험은 빛과 전기적인 잡음을 피하기 위하여 암상자 안에서 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 각각 1~4 회 코팅된  $\text{HfO}_x$  감지막을 갖는 EIS 소자들의 pH에 따른 C-V곡선을 나타낸다. pH 3부터 pH 10까지 pH 변화에 따른 C-V 곡선이 경향성 있게 이동하는 결과를 확인할 수 있다.

최대 정전용량값( $C_{max}$ )의 50% 에 해당하는 전압을 기준 전압 ( $V_R$ )으로 정의하고 pH 용액에 따른  $V_R$ 의 변화 추이를 살펴보았다. 그 결과, 막의 두께가 증가할수록 소자의 감도 또한 증가하였으며 일정 두께 이상에서는 이러한 현상이 작아지는 것을 확인하였다.

이는 감지막의 두께가 소자의 감도에 영향을 미친다는 것을 의미하며, 높은 감도를 얻기 위해서는 적절한 두께의 감지막이 필요함을 시사한다. 감지막의 두께에 따른 소자의 감도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 한편, pH 용액의 변화에 대하여 기준 전압의 변화량이 일정한가를 나타내는 선형성은 99% 이상으로 모든 소자에서 우수하게 나타났다. HfO<sub>x</sub> 감지막을 갖는 EIS 소자의 두께에 따른 감지 감도 및 선형성을 Table 1에 정리하였다.

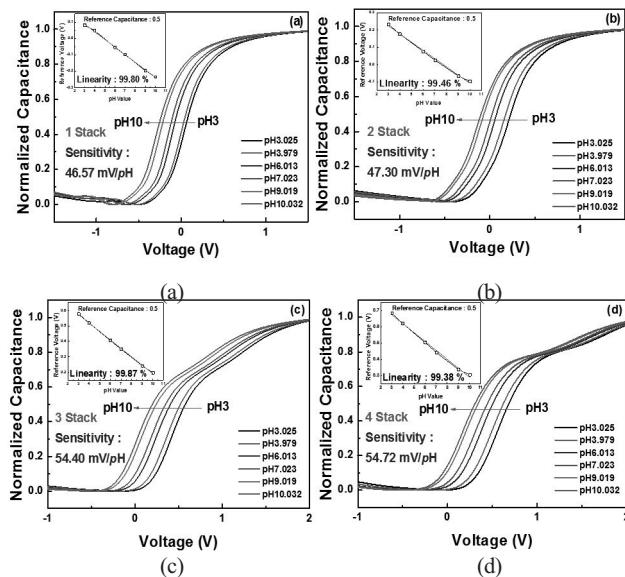


Fig. 3. C-V curves response of all the sensing membrane in different pH buffer solutions; (a) 1 Stack, (b) 2 Stack, (c) 3 Stack, and (d) 4 Stack.

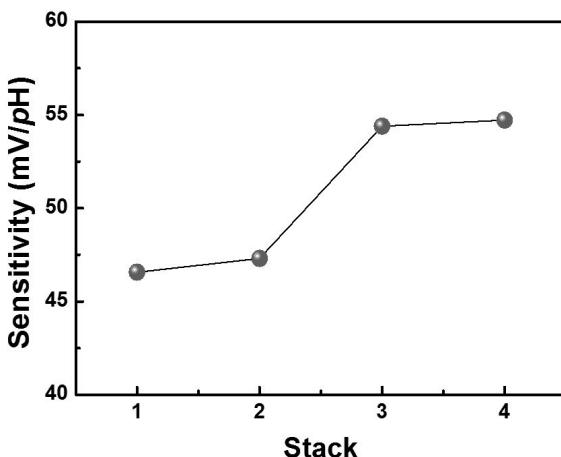


Fig. 4. Sensitivity of EIS according to HfO<sub>x</sub> stack number.

Fig. 5은 용액 중에 침적되어 동작하는 센서 소자의 화학 반응에 대한 이력 특성을 측정한 히스테리시스 현상을 나타내는 그래프이다. 히스테리시스 전압은 단기간 동안의 반복적인 pH 변화에 의한 소자의 열화 현상 및 신뢰성을 평가하는 특성으로, 처음 pH 7 용액에

에서의 기준 전압과 마지막 pH 7 용액에서의 기준 전압의 차이로 정의하였다. pH 용액당 2분의 간격으로 5회씩 측정하였으며 pH 7-pH 10-pH 7-pH 4-pH 7의 순서로 기준 전압의 변화를 살펴보았다. 그 결과, 감지막의 두께가 증가할수록 히스테리시스 전압이 증가하였으며, 일정 두께 이상에서는 소자의 열화 현상이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 소자의 신뢰성이 감지막의 두께에 의존함을 의미한다. HfO<sub>x</sub> 감지막을 갖는 EIS 소자의 두께에 따른 히스테리시스 전압을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. pH sensing characteristics of EIS according to HfO<sub>x</sub> stack number

Stack	Sensitivity (mV/pH)	Linearity (%)	Hysteresis voltage (mV)	Drift rate (mV/h)
1	46.57	99.80	18.12	0.763
2	47.30	99.46	22.81	1.48
3	54.40	99.87	23.68	2.02
4	54.72	99.38	27.42	2.05

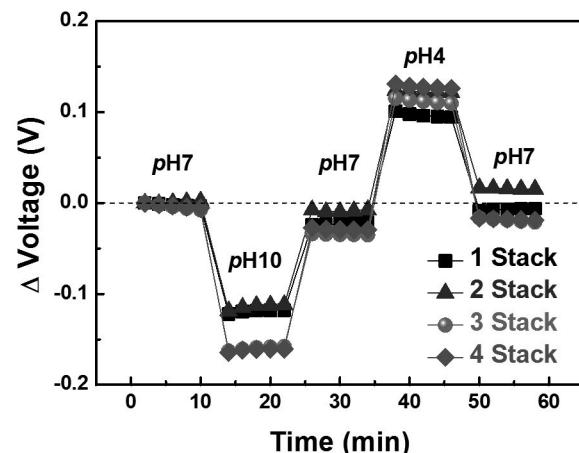


Fig. 5. Hysteresis voltage of EIS with stacked HfO<sub>x</sub> sensing membrane during the pH loops 7-10-7-4-7.

Fig. 6는 기준 전압이 일정한 농도의 pH 용액 안에서 시간에 따라 변화하는 드리프트 효과를 측정한 그래프이다. Drift 효과도 히스테리시스 특성과 마찬가지로 소자의 안정성을 평가하는 특성이며, 소자를 한 종류의 pH 용액에 장시간 동안 노출시키면서 측정했을 때의 최대 기준 전압에서 최소 기준 전압의 변화량으로 정의된다. 본 실험에서는 pH 7 용액에서 총 12시간 동안 30분 간격으로 기준 전압의 시간적 변화 추이를 살펴보았다. 그 결과, 감지막의 두께가 증가함에 따라 드리프트율도 증가하였으며, 일정 두께 이상에서는 드리프트율이 거의 증가하지 않음을 확인하였다. 이는 소자의 안정성이 감지막의 두께에 의존하고 있음을 나타낸다. HfO<sub>x</sub> 감지막을 갖는 EIS 소자의 두께에 따른 드리프트 특성을 Table 1에 정리

하였다. 따라서, EIS 소자의 감지 감도와 선형성, 신뢰성 및 안정성 측면을 종합적으로 고려했을 때, 3회 코팅에 의해 42 nm 두께의  $\text{HfO}_x$  막을 가지는 OH 적층막이 상대적으로 높은 감도와 우수한 안정성을 나타낸을 실험을 통하여 확인하였다.

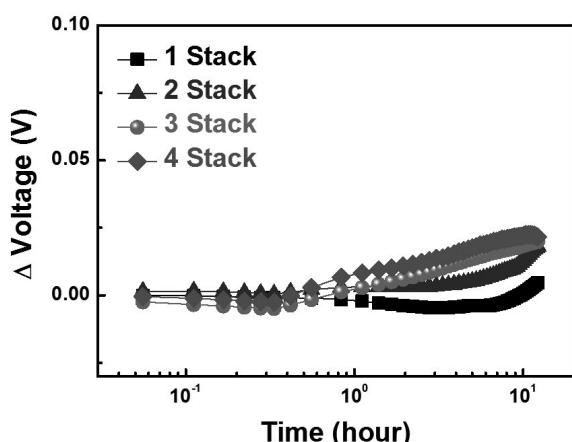


Fig. 6. Drift rate of the EIS with stacked  $\text{HfO}_x$  sensing membrane in a pH 7 solution during 12 hours.

#### 4. 결론

본 실험에서는 저비용, 고성능의 바이오 센서를 제작하기 위해 용액 공정을 이용한  $\text{HfO}_x$  감지막을 갖는 EIS 소자를 제작하였으며, 감지막의 두께에 따른 pH 감지 특성을 평가 하였다. 그 결과, 감지막의 두께가 소자의 감지 감도 및 화학적 안정성에 영향을 미침을 확인하였으며, 최종적으로 3회 코팅에 의하여 42 nm 두께의  $\text{HfO}_x$  막을 갖는 OH 감지막에서 가장 우수한 특성의 EIS 소자를 제작할 수 있었다. 본 연구의 결과, 저가화 및 대량생산에 적합한 용액 증착 공정과 더욱 높은 감지 감도를 위한 감지막의 코팅 조건 및 두께의 최적화, 그리고 안정성 향상을 위한 후속 열처리 공정의 최적화를 통하여 저렴하면서도 우수한 특성을 가지는 바이오 센서의 제작이 가능할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 휴먼인지 환경사업본부-신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2012K001352).

#### REFERENCES

- [1] M. J. Schonning and A. Poghossian, "Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors (BioFETs)", *The Analyst.*, Vol. 127, pp. 1137-1151, 2002.
- [2] B. A. Cornell, V. L. B. Braach-Maksvytis, L. G. King, P. D. J. Osman, B. Raguse, L. Wieczorek, and R. J. Pace, "A biosensor that uses ion-channel switches", *Nature.*, Vol. 387, pp. 580-583, 1997.
- [3] A. Poghossian, D.-T. Mai, Yu. Mourzina, and M. J. Schonning, "Impedance effect of an ion-sensitive membrane: characterisation of an EMIS sensor by impedance spectroscopy, capacitance-voltage and constant-capacitance method", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 103, pp. 423-428, 2004.
- [4] T. M. Pan and J. C. Lin, "A  $\text{TiO}_2/\text{Er}_2\text{O}_3$  stacked electrolyte/insulator/semiconductor film pH-sensor for the detection of urea", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 138, pp. 474-479, 2009.
- [5] H.-J. Jang, T.-E. Bae and W.-J. Cho, "Improved sensing performance of polycrystalline silicon base dual-gate ion-sensitive field-effect transistors using high-k stacking engineered sensing membrane", *Applied Physics Letters*, Vol. 100, No. 253703, pp. 1-4, 2012.
- [6] J. C. Chou and C. Y. Weng, "Sensitivity and hysteresis effect in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gate pH-ISFET", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 71, pp. 120-124, 2001.
- [7] T. F. Lu, J. C. Wang C. M. Yang, C. P. Chang, K. I. Ho, C. F. Ai, and C. S. Lai, "Non-ideal effects improvement of SF6 plasma treated hafnium oxide film based on electrolyte-insulator-semiconductor structure for pH-sensor application", *Microelectronics Reliability*, Vol. 50, pp. 742-746, 2010.
- [8] T. M. Pan, J. C. Lin, M. H. Wu, and C. S. Lai, "Study of high-k  $\text{Er}_2\text{O}_3$  thin layers as ISFET sensitive insulator surface for pH detection", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 138, pp. 619-624, 2009.
- [9] S. P. Tiwari, X. H. Zhang, W. J. Potscavage, and B. Kippelen, "Low-voltage solution-processed n-channel organic field-effect transistors with high-k  $\text{HfO}_2$  gate dielectrics grown by atomic layer deposition", *Applied Physics Letters*, Vol. 95, No. 223303, pp. 1-3, 2009.
- [10] J. Y. Oh, H. J. Jang, W. J Cho, and M. S. Islam,

- “Highly sensitive electrolyte-insulator-semiconductor pH sensors enabled by silicon nanowires with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sensing membrane”, *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 171, pp. 238-243, 2012.
- [11] H. J. Jang and W. J. Cho, “Fabrication of high performance ion-sensitive field-effect-transistors using an engineered sensing membrane for bio-sensor application”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 02BL05, pp. 1-4, 2012.
- [12] S.-J. Seo, C. G. Choi, Y. H. Hwang, and B.-S. Bae, “High performance solution-processed amorphous zinc tin oxide thin film transistor”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 42, No. 035106, pp. 1-5, 2008.
- [13] L. Setti, A. F. Morgera, I. Mencarelli, A. Filippini, B. Ballarin, and M. D. Biase, “An HRP-based amperometric biosensor fabricated by thermal inkjet printing”, *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 126, pp. 252-257, 2007.
- [14] Y. B. Yoo, J. H. Park, S. J. Lee, K. M. Song, and H. K. Baik, “Low-temperature, solution-processed zinc tin oxide thin-film transistors fabricated by thermal annealing and microwave irradiation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 040201, pp. 1-3, 2012.
- [15] W. Y. Lin, R. Muller, K. Myny, S. Steudel, J. Genoe, and P. Heremans, “Room-temperature solution-processed high-k gate dielectrics for large area electronics applications”, *Organic Electronics.*, Vol. 12, pp. 955-960, 2011.
- [16] C. E. Lue, J. C. Wang, D. G. Pijanowska, C. M. Yang, I. S. Wang, H. C. Lee, and C. S. Lai, “Hysteresis effect on traps of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sensing membranes for pH difference sensitivity”, *Microelectron. Reliability.*, Vol. 50, pp. 738-741, 2010.