

Si₃N₄ 绝缘栅中两种表面基对 pH-ISFET 器件敏感特性的影响

牛蒙年 丁辛芳 童勤义

(东南大学微电子中心 南京 210096)

摘要 在表面基模型理论基础上,本文研究了含两种表面基的 Si₃N₄ 绝缘体材料及其两种表面基(硅醇基和胺基)的比例系数对 pH-ISFET 器件敏感特性的影响.在硅醇基/胺基=7/3 附近时,得到电解液-绝缘体(E-I)界面势对 pH 值的灵敏度最大,且线性响应范围宽;两种表面基的总数密度及其比值的稳定程度直接影响 pH-ISFET 器件的敏感响应和稳定特性.理论结果与实验观测结果相符,为进一步探索提高 pH-ISFET 传感器敏感特性的方法提供理论依据.

PACC: 0260, 8265, 7390; EEACC: 2560S

1 引言

自 1970 年 Bergveld^[1]首次报道离子敏感场效应晶体管(ISFET)以来,ISFET 目前已广泛地应用于生物医学、生物化学、化工和环境监测等领域.但是,多年来的实践结果表明 ISFET 器件的敏感特性及其稳定性直接影响其实用.因此,在研究 ISFET 器件制备、应用与开发的同时,极有必要开展对 ISFET 器件敏感机理的研究,以便从根本上改善与提高 ISFET 传感器的性能.

在解释 ISFET 敏感机理方面,表面基模型得到大量实验结果的支持,实验结果表明 Si₃N₄ 绝缘体表面含有两种类型的表面基,即硅醇基和胺基^[2,3].对于 Si₃N₄ 栅 ISFET 器件与电解液构成的电解液-绝缘体-半导体(E-I-S)系统,Harame 等人^[2]在一些近似条件下得到 pH 值与电解液-绝缘体(E-I)界面电势的表达式,并可用参数法精确求解该两种表面基系统.众所周知, Si₃N₄ 绝缘体及其表面的特性与制备工艺和表面处理方法密切相关,经表面处理与修饰的 Si₃N₄ 绝缘材料表面基总数密度以及硅醇基和胺基的相对比例也将有所改变,并对 Si₃N₄ 栅 ISFET 器件的敏感特性产生重要影响.本文针对含两种类型表面基的 Si₃N₄ 绝缘体材料,着重研究了两种表面基所占比率对 ISFET 器件敏感性能的影响,从理论

牛蒙年 男,1959年生,博士,讲师,主要从事微传感器和微电子机械技术的研究,现为中科院上海冶金所传感技术国家重点实验室博士后

丁辛芳 女,1941年生,副教授,主要从事半导体传感器与微机械加工技术的研究

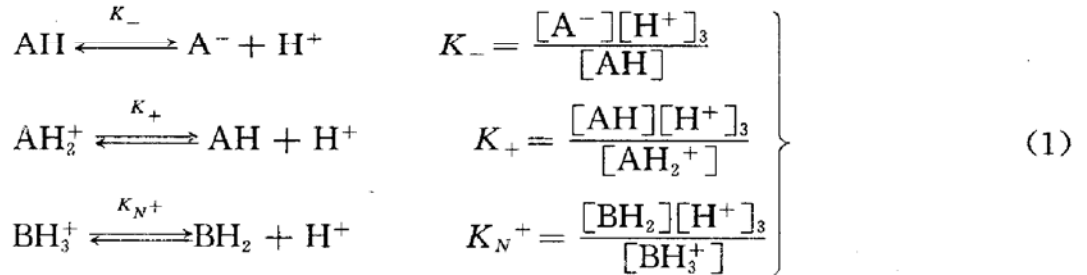
童勤义 男,1939年生,教授,博导,主要研究领域为半导体器件与微电子学

1995年2月10日收到初稿,1995年6月24日收到修改稿

上探索最佳比率,并与实验结果进行比较,为提高 ISFET 器件性能和改善稳定性提供理论依据.

2 含两种类型表面基的模型理论

Si_3N_4 绝缘体作为 H^+ 敏感膜以其优良的选择性和抗渗透性,以及与微电子工艺的兼容性,使其得到广泛的应用.从表面基理论观点来看 Si_3N_4 表面含有两种类型的表面基^[2,3],一种为硅醇基(SiOH ,记为 AH),另一种为胺基(主要是伯胺基 SiNH_2 ,记为 BH_2).因此,在 Si_3N_4 绝缘体表面 H^+ 的缔合-离解过程和化学平衡常数分别表示为^[2,4]:



方括号 $[\]$ 表示该表面基的数密度, $[\text{H}^+]_s$ 为 E-I 界面处 H^+ 的浓度,其与液体内部 H^+ 浓度 $[\text{H}^+]_b$ 满足 Boltzmann 分布,即

$$[\text{H}^+]_s = [\text{H}^+]_b \exp\left(-\frac{q\varphi_\infty}{kT}\right) \quad (2)$$

其中 q 为电子电荷; φ_∞ 为 E-I 界面势.若设绝缘体表面基总数密度为 N_s ,则有

$$N_s = [\text{A}^-] + [\text{AH}] + [\text{AH}_2^+] + [\text{BH}_2] + [\text{BH}_3^+] \quad (3)$$

或者写成为

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{[\text{A}^-]}{N_s} + \frac{[\text{AH}]}{N_s} + \frac{[\text{AH}_2^+]}{N_s} + \frac{[\text{BH}_2]}{N_s} + \frac{[\text{BH}_3^+]}{N_s} \\ &= f^- + f^0 + f^+ + f_B^0 + f_B^+ \end{aligned} \quad (4)$$

其中 f^- 、 f^0 、 f^+ 、 f_B^0 和 f_B^+ 分别代表表面基 A^- 、 AH 、 AH_2^+ 、 BH_2 和 BH_3^+ 占表面基总数密度 N_s 的比率.

设 α 为硅醇基占表面基总数密度 N_s 的比率,即 $\alpha = f^- + f^0 + f^+$,胺基占 N_s 的比率则为 $1 - \alpha = f_B^0 + f_B^+$,因此,由(1)、(2)和(4)式可以得到关于 f 的表达式

$$\left. \begin{aligned} f^0 &= \alpha / \left[1 + \frac{[\text{H}^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{K_+} + \frac{K_- \exp(\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{[\text{H}^+]_b} \right] \\ f^+ &= \alpha \frac{[\text{H}^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{K_+} / \left[1 + \frac{[\text{H}^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{K_+} + \frac{K_- \exp(\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{[\text{H}^+]_b} \right] \\ f^- &= \alpha \frac{K_- \exp(\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{[\text{H}^+]_b} / \left[1 + \frac{[\text{H}^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{K_+} + \frac{K_- \exp(\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{[\text{H}^+]_b} \right] \\ f_B^0 &= (1 - \alpha) / \left[1 + \frac{[\text{H}^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{K_{N^+}} \right] \\ f_B^+ &= (1 - \alpha) \frac{[\text{H}^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{K_{N^+}} / \left[1 + \frac{[\text{H}^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_\infty}{kT})}{K_{N^+}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

进而, E-I 界面表面基净电荷面密度 σ_0 表示为

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= qN_s(f^+ - f^- + f_B^+) \\ &= qN_s \left[\frac{\alpha \left[\frac{[H^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_{\infty}}{kT})}{K_+} - \frac{K_- \exp(\frac{q\varphi_{\infty}}{kT})}{[H^+]_b} \right]}{1 + \frac{[H^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_{\infty}}{kT})}{K_+} + \frac{K_- \exp(\frac{q\varphi_{\infty}}{kT})}{[H^+]_b}} + \frac{(1-\alpha) \frac{[H^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_{\infty}}{kT})}{K_{N^+}}}{1 + \frac{[H^+]_b \exp(-\frac{q\varphi_{\infty}}{kT})}{K_{N^+}}} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

上式即为含两种类型表面基(Si_3N_4 绝缘体)材料 E-I 界面电荷密度与电势的关系. 由(6)式可见, 界面电荷面密度 σ_0 除与界面势 φ_{∞} , 表面基总数密度 N_s 和 H^+ 浓度 $[\text{H}^+]_b$ 等因素有关外, 还与硅醇基和胺基这两种表面基占表面基总数密度的比例系数 α 和 $1-\alpha$ 有关.

由电化学中 Gouy-Chapman-Stern 理论^[4,5], E-I 界面电势可以表示为电解液中扩散层电荷密度 σ_d 和溶液中的离子浓度 C 的函数

$$\varphi_{\infty} = -\frac{2kT}{q} \sinh^{-1} \left[\frac{\sigma_d}{\sqrt{8kT\epsilon_0\epsilon_r C}} \right] - \frac{\sigma_d}{C_b} \quad (7)$$

其中 ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和溶液的相对介电常数; C_b 为 Helmholtz 层电容.

E-I-S 系统满足电中性条件, 即

$$\sigma_0 + \sigma_d + \sigma_s = 0 \quad (8)$$

其中 σ_s 为半导体表面有效电荷密度, 并可表示为:

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \pm \sqrt{2\epsilon_s kT p_{po}} \left\{ \left[\left(\frac{q\varphi_s}{kT} \right) - 1 + \exp\left(-\frac{q\varphi_s}{kT}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{n_{po}}{p_{po}} \left[-\frac{q\varphi_s}{kT} - 1 + \exp\left(\frac{q\varphi_s}{kT}\right) \right] \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (9)$$

式中 n_{po} 和 p_{po} 分别为 p 型半导体内电子和空穴的平衡浓度. 当 σ_s 为正时, $\varphi_s < 0$; σ_s 为负时, $\varphi_s > 0$.

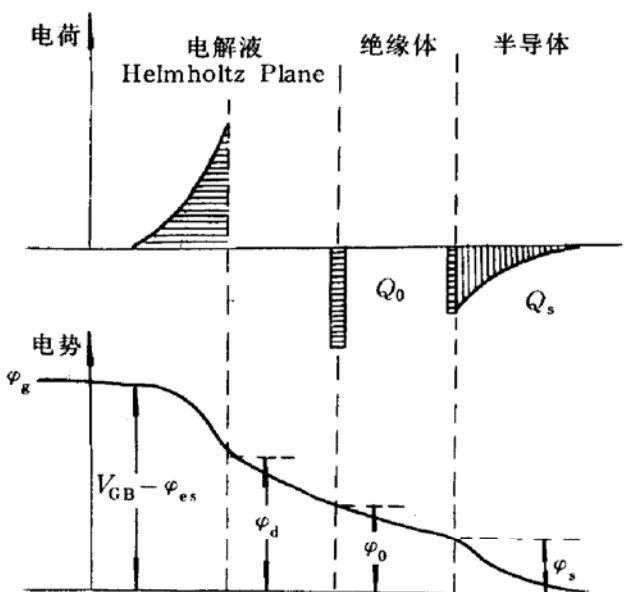


图 1 E-I-S 系统电荷与电势分布

由(6)~(9)式联立可以求解出由含两种表面基 Si_3N_4 绝缘体构成 E-I-S 系统的 E-I 界面势 φ_{∞} 随电解液 pH 值变化的关系. E-I-S 系统的电荷与电势分布如图 1 所示, 各部分(区域)电势间满足以下关系:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_g - \varphi_0 &= \varphi_{eo} \\ \varphi_d - \varphi_0 &= \sigma_d / C_h \\ \varphi_0 - \varphi_s &= \sigma_s / C_{ox} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

3 模拟计算结果

一般来讲, 与 MOSFET 相同, ISFET 器件半导体表面电荷密度随器件的工作状态变化, 且当器件工作在线性区时, 沟道表面电荷

密度可以近似为常数. 考虑到 ISFET 通常工作在恒定工作点状态^[3,6], 因此, 若将工作点选在线性区, 则可将 σ_s 的表达式((9)式)用常数取代, 进而简化了描述 E-I-S 系统的方程组, 更便于分析界面势 φ_{eo} 与溶液 H^+ 离子浓度的关系, 以及两种表面基所占比例对 ISFET 器件 H^+ 敏感特性的影响.

工作在线性区的 pH-ISFET 器件, 其半导体表面电荷密度 σ_s 一般在 $10^{11} \sim 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 范围内^[7]. 对于实际 Si_3N_4 材料, 其表面基密度在 $10^{13} \sim 10^{15} / \text{cm}^2$ 范围内, 文献中多引用 $N_s = 5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ ^[2,8]. (6)式和(7)式中其余参数分别取了为^[2,8,9]: $K_+ = 15.8, K_- = 63.1 \times 10^{-9}, K_{\text{N}^+} = 1 \times 10^{-10}, C_b = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2, \epsilon_r = 5, C = 0.1 \text{mole}/\text{cm}^3$.

在模拟计算中分别将 α 和 N_s 作为参变量, 研究它们对 φ_{eo} -pH 关系的影响. 图 2 为一组不同 α 值的 φ_{eo} -pH 关系曲线 ($N_s = 5 \times 10^{14} / \text{cm}^2, \sigma_s = 10^{12} / \text{cm}^2, C = 0.1 \text{mole}/\text{cm}^3$). 可见 α 值对 φ_{eo} -pH 关系有明显的影响, 当 $\alpha = 0.7$ 左右时, 灵敏度最大(达 $50 \text{mV}/\text{pH}$ 以上), 且线性范围宽 ($\text{pH} = 3 \sim 12$), 也就是说当硅醇基占总表面基的 70% 左右(或胺基占 30% 左右)时, Si_3N_4 绝缘体敏感材料具有最佳的敏感响应特性. Harame 等人^[2] 制备的 Si_3N_4 敏感表面经 HF 处理后, 拟合实验结果得到 $\alpha = 0.6$, 该值与本文模拟分析结果较为一致.

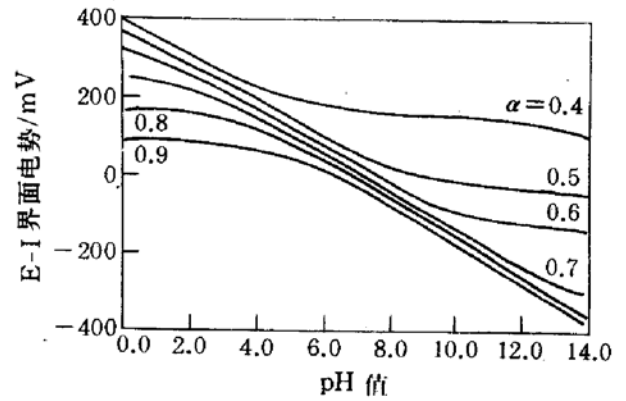


图 2 不同 α 值的 φ_{eo} -pH 关系曲线

图 3 为 Si_3N_4 绝缘体表面净电荷密度 σ_0 与 pH 值的关系曲线. 当 $\alpha = 0.7$ 时, $\sigma_0 = 0$ 即零电荷点 (pzc) 所对应的 pH 值为 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5.71$, 实验结果为 5.8 ^[2,8]. 因此, 与 pH_{pzc} 实验值相对应的 α 值应略小于 0.7.

图 4 为一组不同 N_s 值得到的 φ_{eo} -pH 关系曲线 ($\alpha = 0.7, \sigma_s = 10^{12} / \text{cm}^2, C = 0.1 \text{mole}/\text{cm}^3$). 可以看出, 随着 N_s 的增加, φ_{eo} -pH 关系曲线的线性范围变宽. N_s 较低时, 绝大部分表面基被 H^+ 所占据, 使得电解液中 H^+ 的变化对 Si_3N_4 表面净电荷密度不产生影响, 即对 H^+

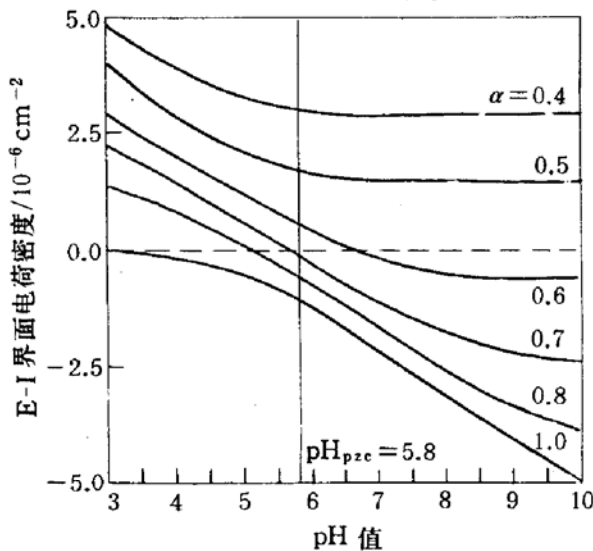


图 3 E-I 界面净电荷密度与 pH 值的关系

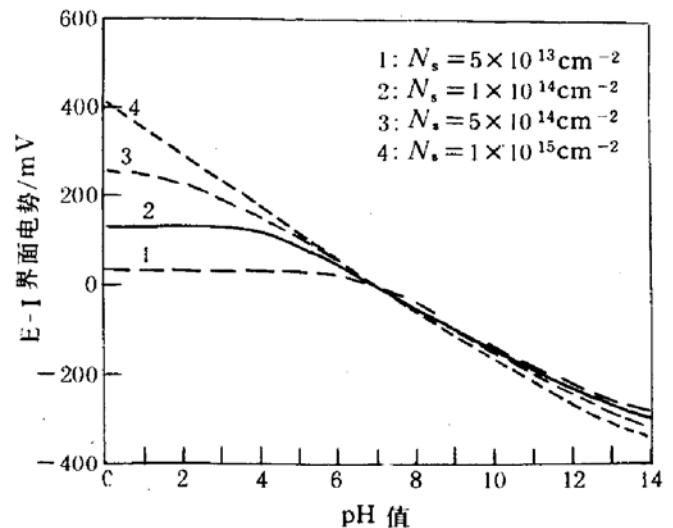


图 4 不同 N_s 值的 φ_{eo} -pH 关系曲线

灵敏度低. 随着 N_s 的增加, 绝缘体表面净电荷密度对电解液中 H^+ 浓度变得敏感起来, 即 H^+ 灵敏度增加, 线性范围变宽. 因此, 增加表面基密度及其稳定性是改善离子敏感器件性能的一条重要途径.

4 讨论

由模拟结果很容易看出, Si_3N_4 绝缘材料敏感栅中表面基总数密度以及硅醇基和胺基表面基所占比率对 pH-ISFET 器件敏感特性有重要影响. 因此, 探索人为干预与控制两种表面基所占比率的方法是改善与提高 pH-ISFET 器件敏感性能的重要研究课题. 在此我们从理论上找出硅醇基与胺基二者的最佳比值为: 硅醇基/胺基 = 7/3, 而且硅醇基所占比率为 60~80% 之间均有较好的特性. 随着时间的推移, Si_3N_4 表面有趋于氧化的趋势^[10,11], 这将直接影响两种表面基所占的比率, 进而导致稳定性方面的问题. 实验方面已有人采用表面处理的方法研究 Si_3N_4 敏感栅的敏感特性和稳定性, 得到的结果与上述理论分析的结果一致.

牛文成采用加压蒸煮的方法^[12]强制 Si_3N_4 表面的氧化与水化过程, 直至硅醇基团密度达到饱和(最大值), 可以明显地观察到 pH 灵敏度提高, 而且稳定性也得到改善. 图 5 为采用高压蒸煮前后 pH-ISFET 器件的响应特性和稳定特性的实验结果. 由于对 Si_3N_4 表面进行强制氧化与水化过程, 使 Si_3N_4 表面成为 SiO_xN_y 三元膜, 并氧化到饱和程度, 因而 pH 值灵敏度最终达到极限值为 43mV/pH, 而不是 Si_3N_4 材料的理想值 53~57mV/pH.

陈克铭等人^[13,14]通过特殊工艺首先降低 Si_3N_4 表面的含氧量(10%以下), 然后再增加氢含量(即提高胺基的比例), 最终达到提高 H^+ 灵敏度(可达 53mV/pH)和稳定性的目的. 表 1

表 1 ISFET 敏感膜测量结果

增大 OH		1	2	3	4	5	6	7
化学 改性 表面	$S/(mV \cdot pH^{-1})$	54.12	55.28	55.05	54.33	53.59	53.75	52.95
	R	0.99963	0.99975	0.99980	0.9995	0.9997	0.9994	0.9995
	$H/10^{-2}$	1.41	0.72	1.88	0.77	0.39	1.17	1.51
	$\Delta S/(mV \cdot pH^{-1})$	5.18	4.46	3.89	2.95	1.52	2.09	3.92
原始 表面	$S/(mV \cdot pH^{-1})$	46.18	50.16	50.38	50.45	49.25	49.08	48.85
	R	0.99958	0.99943	0.99986	0.99983	0.99976	0.99976	0.99992
	$H/10^{-2}$	0.77	0.40	0.83	0.83	1.27	0.85	1.29
	$\Delta S/(mV \cdot pH^{-1})$	5.04	4.00	3.23	3.27	3.88	3.77	4.23

为他们的实验结果, 其中 1, 2, 3, 4……表示增加 OH 的倾向, 而不是增加或减少的数值. 可见酸性和碱性溶液之间灵敏度的差值 ΔS , 随 OH 含量(硅醇基)的增加存在一个极小值, 即存在一个硅醇基和胺基的最佳比值, 改善了 pH 值响应的线性响应特性. 此外, 对于原始 Si_3N_4 表面有最大灵敏度(S), 相关系数(R)和最小 ΔS 三参量对应相同的硅醇基和胺基比值; 对于化学改性表面有最大相关系数(R)和最小滞后(H)与 ΔS 三参量对应相同的硅醇基和胺基比值.

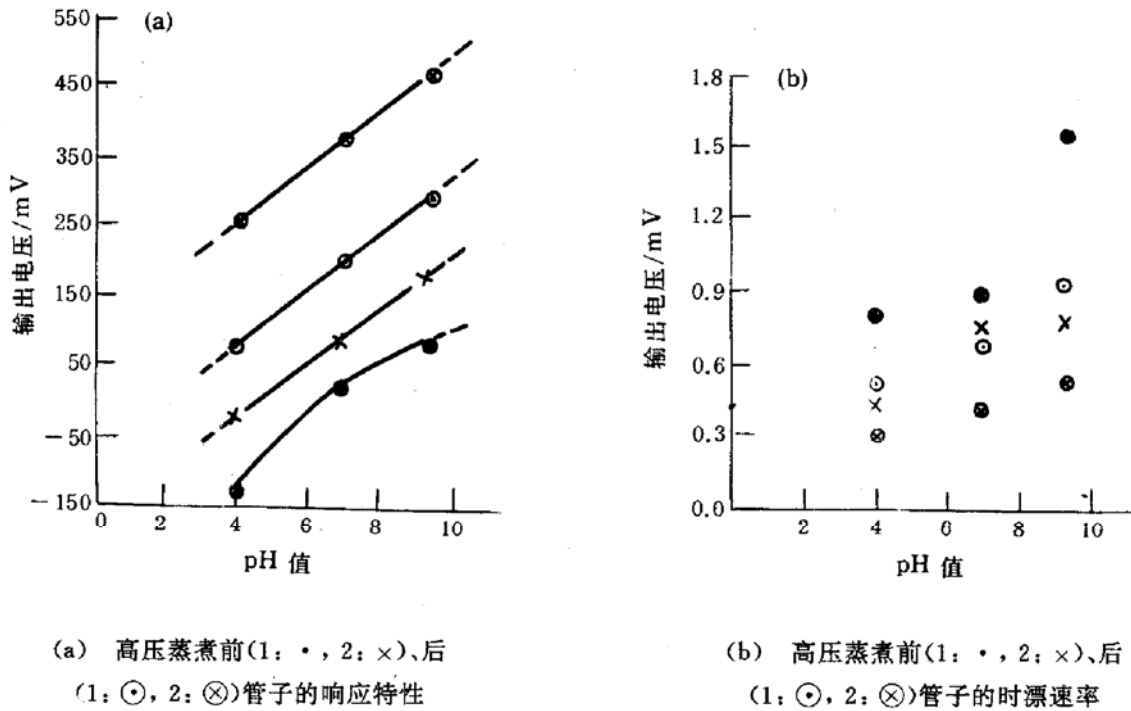


图 5 高压蒸煮前后 pH-ISFET 器件的响应特性(a)和稳定性(b)

5 结论

本文研究了含两种类型表面基的 Si_3N_4 绝缘材料及其硅醇基与胺基所占比率对 pH-ISFET 敏感特性的影响,并在以下四个方面得到实验结果的支持:(1)表面基总数密度越高,越有利于提高灵敏度和线性响应范围,表面基总数密度的稳定程度决定了 ISFET 器件的稳定性;(2)随着硅醇基/胺基比值的改变(N_s 不变),存在最佳比值的结论与实验结果一致;(3)在硅醇基/胺基=7/3 附近(即硅醇基占 60~80%范围),得到 E-I 界面势对 pH 值的灵敏度最高,且线性范围宽,实验拟合结果为 $\alpha=0.6$;(4)当硅醇基/胺基=7/3 时,得到 E-I 界面零电荷点 $\text{pH}_{\text{pzc}}=5.71$,该值与实验测量值 5.8 较好地相符.因此,本文提出的 Si_3N_4 材料分析理论与实验结果相符,并有可能用于改善与提高 pH-ISFET 传感器敏感性能.

参 考 文 献

- [1] P. Bergveld, IEEE Trans. Biomed. Eng., 1990, 17:70~74.
- [2] D. L. Harnage *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, 1982, 34:1700~1707.
- [3] T. Matsuo *et al.*, Sensors and Actuators, 1981, 1: 77~96.
- [4] L. Bousse *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, 1983, 30: 1263~1270.
- [5] D. E. Yates *et al.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1974, 70: 1807~1818.
- [6] H. Abe *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, 1979, 26: 1939~1944.
- [7] 牛蒙年,东南大学博士学位论文,1994.
- [8] M. Grattarola *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, 1992, 39: 813~819.
- [9] C. D. Fung *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, 1986, 33: 8~18.
- [10] P. H. Holloway *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1976, 123: 723~728.
- [11] M. Esashi *et al.*, IEEE Trans. Biomed. Eng., 1978, 25: 184~192.

- [12] 牛文成, 半导体学报, 1993, **14**: 313~317.
[13] 陈克铭, 等, 半导体学报, 1994, **15**: 383~387.
[14] K. Chen *et al.*, *Sensors and Actuators*, 1993, **B12**: 23~27.

Effect of Two Types of Surface-Sites on Sensitive Characteristic of Si_3N_4 -Gate pH-ISFET

Niu Mengnian, Ding Xinfang and Tong Qinyi

(*Southeast University, Nanjing 210096*)

Received 10 February 1995, revised manuscript received 24 June 1995)

Abstract Based on the site-binding model, the effect of two kinds of surface-sites (namely, silanol site and amine site) and their ratio on sensitive characteristic of Si_3N_4 -gate pH-ISFET are studied. As the ratio of silanol sites to amine sites is about 7/3, namely, the silanol site is in the range of 60~80 per cent out of the total sites, the maximum of sensitivity of electrolyte-insulator (E-I) interfacial potential versus pH value, as well as of the range of linear response are theoretically obtained. The stability of pH-ISFET devices is determined by the total number of two types of surface-sites and their ratio. The theoretical results correspond with experimental results, which provides guidance for improving sensitive characteristic of pH-ISFET sensors.

PACC: 0260, 8265, 7390; **EEACC:** 2560S