

pH-ISFET 输出时漂特性的研究*

钟雨乐 赵守安 刘涛

(暨南大学电子工程系 广州 510632)

摘要 本文对 pH-ISFET 恒流输出时漂特性进行了一系列实验研究,获得时漂随器件浸泡时间的变化规律,指出造成时漂的原因之一,是敏感膜水化层带有负电荷,使器件出现附加阈值电压 $\Delta V_T(t)$,而水化层厚度随浸泡时间而增加,造成 $\Delta V_T(t)$ 的正向时漂. 提出了器件阈值电压时漂的初步物理解释.

PACC: 8160, 8155H

1 时漂的定义及其测量方法

文献[1]指出, Si_3N_4 膜 pH-ISFET 的输出由快响应、慢响应和时漂三部分组成. 快慢响应由溶液和敏感膜的界面反应引起,当界面反应达到平衡时,两者共同作用呈能斯特响应. 其中慢响应经历的时间约数小时. 时漂是指在恒温条件下,与器件界面反应无关的器件输出电位随时间的变化,贯穿测量全过程,与测量线路、参比电极以及器件本身有关. 因此,对器件作长时间测量,当器件界面反应达到平衡后(根据文献[1]的经验,浸泡5小时之后可达平衡),恒流下栅源电压对时间的变化率 $\frac{dV_{GS}}{dt}$ 就是器件的时漂. 从 pH-ISFET 的工作原理可知,恒流下 $\frac{dV_{GS}}{dt}$ 应等于器件阈值电压对时间的变化率 $\frac{dV_T}{dt}$, 因此,器件的时漂也可以由 $\frac{dV_T}{dt}$ 测定.

我们对器件进行了数千小时的长时间测试,对时漂特性进行了一系列实验研究. 实验结果与文献[1]关于时漂的论述基本一致. 在实验的基础上,我们提出了产生时漂的一种可能原因,并对此作出一个近似的物理解释.

2 实验与结果

2.1 样品

采用常规工艺,在电阻率为 $10\text{--}15\Omega\text{cm}$ 的 P 型(100)面硅衬底上,制作耗尽型直接栅场效应管,敏感膜为 $\text{SiN}_x\text{H}_y/\text{SiO}_2$. SiO_2 采用热氧化工艺,厚度 $0.04\text{--}0.05\mu\text{m}$. SiN_xH_y ,

* 广东省自然科学基金资助项目

1993年5月14日收到初稿,1993年8月23日收到修改稿

采用等离子化学气相淀积法 (PECVD) 制作, 厚度 $0.06-0.08\mu\text{m}$ 。

· 低压化学气相淀积 (LPCVD) 法制作的 Si_3N_4 膜与 PECVD 法制作的 SiN_xH_y 膜性质比较见表 1。 SiN_xH_y 膜的密度较小, 含氢量较高, 其敏感灵敏度比 Si_3N_4 高, 但时漂较大, 约 $2-3\text{mV/h}$ ^[3]。 而 Si_3N_4 膜时漂约 0.8mV/h ^[1]。 由此可见, 选用 SiN_xH_y 膜作时漂试验, 其时漂效应将会较为明显。

表 1 两种氮化硅膜性质比较^[2]

淀积方法	LPCVD	PECVD
温度(°C)	700—800	250—350
成分	Si_3N_4	SiN_xH_y
成分比 (Si/N)	0.75	0.8—1.2
含氢量 (at.%)	4—8	20—25
密度 (g/cm^3)	2.9—3.1	2.4—2.8
折射率	2.01	1.8—2.5

2.2 时漂对浸泡溶液反应不敏感

将样品从 4.003pH 标准溶液中移至恒温、密封的 6.864pH 标准溶液中, 浸泡 5 小时后, 使其能斯特响应达到平衡后, 开始计时。 保持器件漏源电压 V_{DS} 和漏极饱和电流 I_{DSS} 不变, 测量栅源电压 V_{GS} 随浸泡时间 t 的变化。 测量中采用甘汞电极为参比电极。 完成测量后, 样品用去离子水冲洗干净, 置于红外灯下烘 2 小时, 再作类似试验, 但样品从 6.864pH 溶液移至 4.003pH 溶液。 实验结果如图 1 所示。 实验表明, 同一样品在两种不同溶液中的时漂都是 2.0mV/h 。 文献[1]有类似的实验结果, 同一样品 $A^{\#}$ 在上述两种溶液中时漂同是 0.8mV/h 。

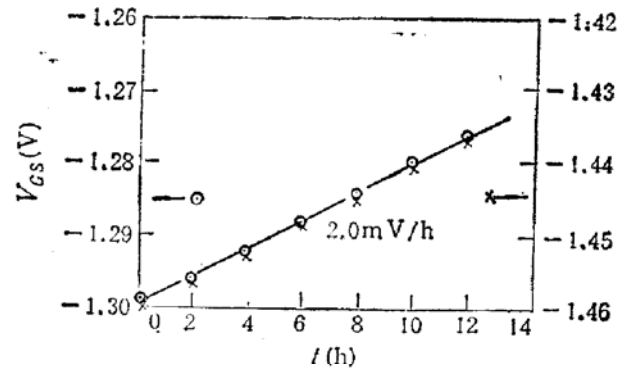


图 1 由 $\frac{dV_{GS}}{dt}$ 测定器件的时漂特性

No. 8 26.0°C $V_{DS} = 3.000\text{V}$ $I_{DS} = 1.300\text{mA}$
 $4.003\text{pH} \rightarrow 6.864\text{pH}$ \circ $6.864\text{pH} \rightarrow$
 4.003pH \times

实验结果表明, 在温度、参比电极和测量线路恒定的条件下, 时漂只与器件有关, 而对浸泡溶液不敏感。 溶液的不同, 主要是改变器件与溶液的界面反应, 而时漂是与界面反应无关一种效应, 所以, 改变浸泡溶液对其影响不大。

2.3 器件阈值电压与浸泡时间关系

这个实验的目的是用 $\frac{dV_T}{dt}$ 测定时漂并与用 $\frac{dV_{GS}}{dt}$ 测定时漂进行比较。 样品在恒温、密封的 4.003pH 溶液中先浸泡 5 小时, 使其界面反应达到平衡后, 开始计时, 测量阈值电压 V_T 随时间的变化。 V_T 为未开启前电压轴的水平线与器件开启后的 $I_{DS}-V_{GS}$ 曲线的切线交点的电压值。 每次 V_T 的测量, 控制在 10min 内完成, 以便保证测量 V_T 的时间内, 其漂移量可忽略不计。 实验结果如图 2 所示。 由图 2(b) 可见, 时漂随时间增加而减小, $t > 50 \times 10^2\text{h}$ 后, 时漂为零。 在浸泡初期, $t < 10 \times 10^2\text{h}$ 以内, 时漂近似为一常

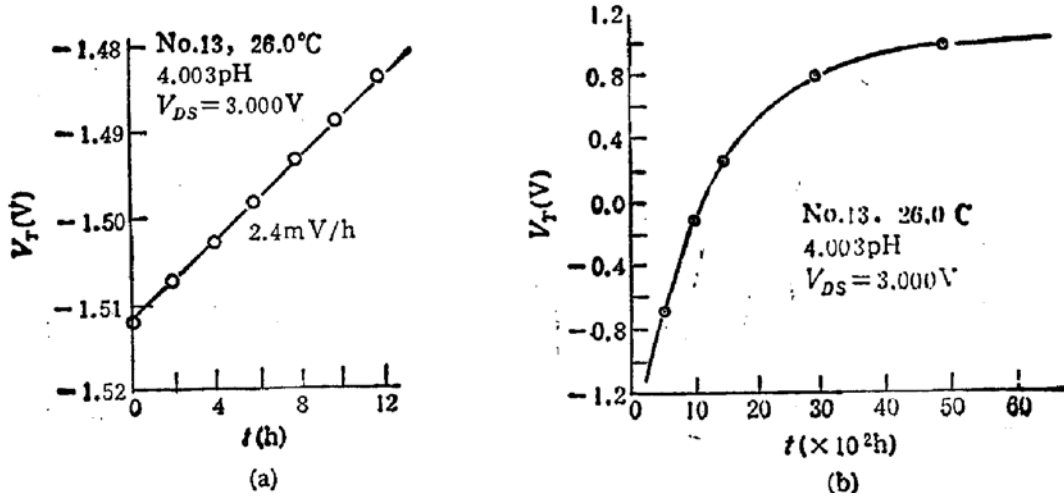


图 2 器件阈值电压 V_T 与浸泡时间 t 的关系

数 2.4mV/h。这与前面由 $\frac{dV_{GS}}{dt}$ 测定的时漂 2.0mV/h 相差 0.4mV/h。同一批样品，器件参数的分散性可能是造成上述差异的原因之一。另外用切线作图法测定 V_T ，误差较大。

2.4 水化层厚度与浸泡时间关系

敏感膜表面在溶液中发生水化作用，从而形成有敏感作用的水化层。Si₃N₄ 在水溶液中，硅与羟基结合形成 Si-OH，并存在如下反应

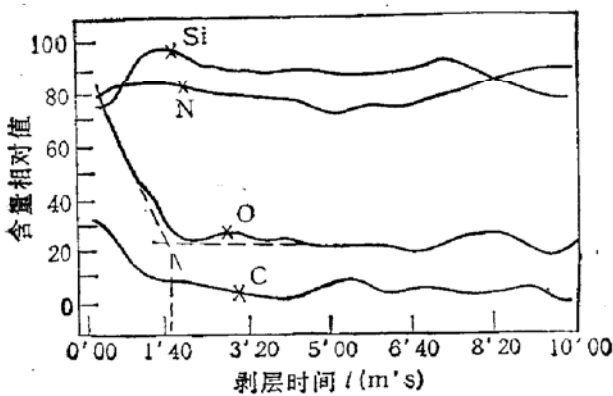
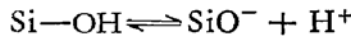


图 3 样品的剥层 Auger 图

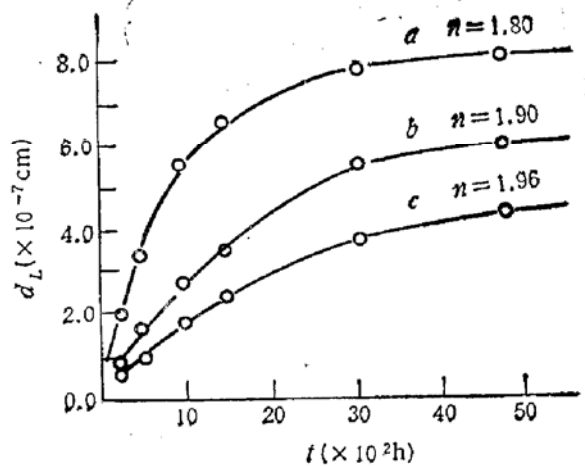


图 4 SiN_xH_y 膜水化层厚度与浸泡时间关系

使膜表面出现一定厚度的富氧层，这就是水化层。用 Auger 能谱与氦离子溅射腐蚀相结合的方法，对样品进行深度剖析，可以测定水化层厚度。从表面算起，氧含量下降到体内水平时，所用的剥层时间与剥层速度之乘积为水化层厚度^[4,5]。图 3 为某一样品的剥层 Auger 图。

图 4 是不同折射率 n 的 SiN_xH_y 膜水化层厚度 d_L 与其在去离子水中浸泡时间 t 的关系。其中曲线 b ($n = 1.90$) 的 SiN_xH_y 膜样品与上述实验所用器件的 SiN_xH_y 膜

是同时制作的。由图 4 可见, 折射率较大, 密度较高的膜, 水化层厚度增长较慢, 其最大厚度也较小。曲线 *b*, 浸泡时间 $t > 50 \times 10^2\text{h}$ 后, 水化层厚度达最大值。这个时间与时漂为零的时间相当。可见, 水化层厚度随时间变化可能是时漂的原因之一。

3 讨论

如前所述, 器件的时漂实际就是器件阈值电压的时漂。根据文献[1]的假设, 器件的实际阈值电压可表示为

$$V_T(t) = V'_T(t) + \Delta V_T(t) \tag{1}$$

$$V'_T(t) = V_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + V_2(1 - e^{-t/\tau_2}) \tag{2}$$

式中 V_1 与 V_2 分别为快、慢响应对应的最大阈值电压, 时间常数 τ_1 与 τ_2 分别等于数秒与 2.2—3.3 小时。 $V'_T(t)$ 是器件与溶液界面反应有关的项, 即由能斯特响应决定。 $\Delta V_T(t)$ 为与界面反应无关的时漂项, 我们称之为附加阈值电压。浸泡数小时后,

$$\frac{dV'_T(t)}{dt} = 0, \quad \frac{dV_T(t)}{dt} = \frac{d\Delta V_T(t)}{dt} = \text{时漂.}$$

水化层理论认为, 敏感膜水化层内存在带负电荷的 SiO^- 基团。带负电荷的水化层使 p-Si 衬底出现附加表面势 ψ_s , 能带上弯, 如图 5 所示。负电荷基团 SiO^- 在水化层内的分布, 可能与图 3 所示的氧含量分布相似, 可能更为复杂。作为近似, 我们假设, 在厚度为 d_L 的水化层内, SiO^- 基团的平均密度为 \bar{N}_L 。因而器件有附加平带电压

$$V'_{FB} = \frac{-Q_L}{C_0} \tag{3}$$

$$Q_L = -q\bar{N}_L d_L \tag{4}$$

式中 q 为电子电荷, C_0 为敏感区单位面积电容, Q_L 为水化层电荷面密度。因此, 器件的附加阈值电压为

$$\Delta V_T(t) = V'_{FB} = \frac{q\bar{N}_L d_L(t)}{C_0} \tag{5}$$

水化层厚度 d_L 与浸泡时间 t 的关系, 我们尚未作理论的研究, 但可根据图 4 的实验曲线, 用指数函数近似拟合而获得

$$d_L(t) = d_{Lm}(1 - e^{-t/\tau}) \tag{6}$$

式中 d_{Lm} 与 τ 为拟合参量, $d_{Lm} = 6.1 \times 10^{-7}\text{cm}$, $\tau = 1.2 \times 10^3\text{h}$ 。将(6)式代入(5)式, 得

$$\Delta V_T(t) = \frac{q\bar{N}_L d_{Lm}}{C_0}(1 - e^{-t/\tau}) = \Delta V_{Tm}(1 - e^{-t/\tau}) \tag{7}$$

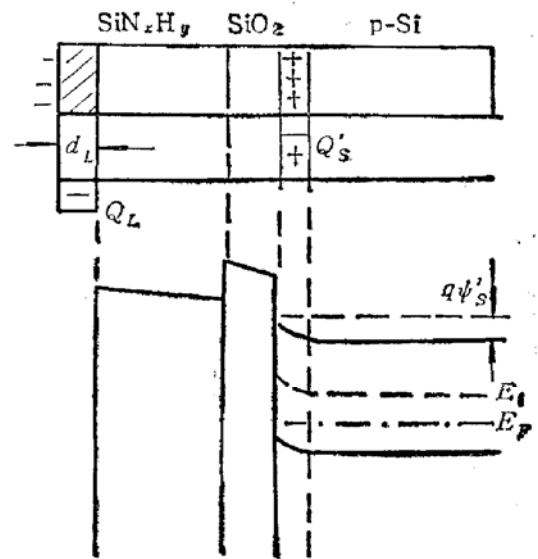


图 5 水化层造成的附加表面势

$$\Delta V_{T_m} = \frac{q\bar{N}_L d_{L_m}}{C_0} \quad (8)$$

ΔV_{T_m} 为 $t \rightarrow \infty$ 时最大附加阈值电压。由图 2 可得最大附加阈值电压实测值 $\Delta V_{T_m} = 1.00 - (-1.51) = 2.51\text{V}$ 。由(7)式可得时漂表达式为

$$\frac{d\Delta V_T(t)}{dt} = \frac{\Delta V_{T_m}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (9)$$

当 $t \ll \tau$ 时,时漂为常量

$$\frac{d\Delta V_T(t)}{dt} = \frac{\Delta V_{T_m}}{\tau} \quad (10)$$

用 ΔV_{T_m} 及 τ 之值代入(10)式,可估算出浸泡初期时漂常量为 2.1mV/h 。这相当于图 1 和图 2(a) 的情况。时漂常量估算值与实验值 $(2.0-2.4)\text{mV/h}$ 之间还存在一定差异,原因之一是同一批器件本身存在差异;另外,造成时漂的原因可能是多方面的,而我们的假设尚未都包括进去。

利用(8)式可以估算最大水化层 d_{L_m} 内 SiO^- 基团的平均面密度:

$$\bar{N}_L d_{L_m} = \frac{\Delta V_{T_m} C_0}{q} \quad (11)$$

我们所用的样品 $C_0 \approx 3.9 \times 10^{-8}\text{F/cm}^2$, $\Delta V_{T_m} = 2.51\text{V}$, $\bar{N}_L d_{L_m} = 6.1 \times 10^{11}\text{at./cm}^2$ 。文献[6]指出, Si_3N_4 膜由于表面氧化,实际以 SiN_xO_y 的三元膜形式存在,其表面基密度在 $10^{13}-10^{15}\text{at./cm}^2$ 之间。我们这里用的是密度比 Si_3N_4 低的 SiN_xH_y , 相应的四元膜表面基密度应较小,比如取上述数据的下限 10^{13}at./cm^2 。根据我们的假设而估算的最大水化层 SiO^- 基团平均面密度为 SiN_xH_y 相应四元膜表面基密度的 6.1%。事实上膜的表面基团在水化过程中只有部分能形成 Si-OH 基团,其中又部分地分解为 SiO^- 基团;另外, SiO^- 基团在水化层内从表面到深处有一个从大到小的分布。因此,就平均值而言,上述百分比是可能的。

综上所述,其一,由我们的假设而估算的时漂常量与实验值是比较接近的;其二,由我们的假设而推算的最大水化层内平均 SiO^- 基团面密度值,与由文献[6]数据估计的 SiN_xH_y 相应四元膜的表面基密度值相比较,有一定合理性。由此可见,附加阈值电压的存在是器件时漂的重要原因之一,它造成的时漂可近似由(9)式表示。

4 结论

1. 当 pH-ISFET 的敏感膜与溶液之间的界面反应平衡后(即能斯特响应平衡后),器件的输出电位随时间的变化定义为器件的时漂。时漂是与界面反应无关的一种效应,与膜的水化过程有关,对浸泡溶液并不敏感,在温度、参比电极与测量线路一定时,取决于器件本身。

2. 时漂是随浸泡时间变化的,只有在浸泡的初期才可以看作常量,浸泡时间足够长后,时漂趋于零。

3. 带有负电荷 SiO^- 基团的水化层,造成器件有附加阈值电压 ΔV_T , ΔV_T 随水化层

厚度而改变是造成器件时漂的重要原因,可近似由(9)式表示。

参 考 文 献

- [1] 虞樟,魏亚东,王贵华,半导体学报,1991,12: 253.
- [2] 庄同曾等,集成电路制造技术——原理与实践,电子工业出版社,(1987),273.
- [3] 钟雨乐,赵守安,骆伙有,暨南大学学报(自然科学版),1992,13: 39.
- [4] M. Esashi, *et al.* IEEE Trans., 1978, BME-25: 184.
- [5] 钟雨乐,刘涛,李京娜,半导体技术,1992,12: 49.
- [6] 牛文成,半导体学报,1993,14: 313.

Drift Characteristics of pH-ISFET Output

Zhong Yule, Zhao Shouan and Liu Tao

(*Ji'nan University, Guangzhou 510632*)

Abstract Drift characteristics of pH-ISFET output in constant current are studied. Time response of the drift is given. It is verified that the drift is due to hydrolysis layer with negative charge on sensitive film. The layer causes an attached threshold voltage ΔV_T of the device. The thickness of the layer grows slowly with soaked time in solution, and causes a time response of ΔV_T . A threshold voltage response model of the device is given. Experimental results are explained with the model.

PACC: 8160, 8155H