

采用离子注入方法调整和控制氢离子敏场效应管 (pH-ISFET) 阈值电压

汪正孝

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1988年3月4日收到

本文首先分析了影响 pH-ISFET 阈值电压的几个因素。随后给出了在不同的离子注入参数下 SOS 型 MISFET 的阈值电压 $(V_T)_M$ 及对应的参比电极-溶液-pH-ISFET 的阈值电压 $(V_T)_R$ 和 $\Delta V_T = (V_T)_R - (V_T)_M$ 的实测值曲线。最后对结果进行了讨论。

关键词: pH-ISFET, MISFET, SOS 材料, 阈值电压 V_T , 离子注入

一、引言

离子敏场效应晶体管 (ISFET) 是由离子敏感膜与去掉金属栅的 MISFET 组合而成的微型半导体电化学器件。ISFET 与传统的离子选择性电极相比, 具有体积小、响应快、输出阻抗低、易集成化及易进行批量生产以降低成本等一系列优点, 受到国内外有关方面的重视, 其研制开发的速度正在加快^[1]。

氢离子敏场效应管 (pH-ISFET) 是目前最重要的一类 ISFET。这不仅是因为 pH 测量在医疗检测、生物工程及环保方面应用广泛、需求量大, 而且是因为在 pH-ISFET 的基础上可构成其它很多类型的 ISFET 以及各种生物敏 FET 等。因此近十余年来对 pH-ISFET 的研究较为集中和深入。

众所周知, 阈值电压 V_T 是 MISFET 的一项重要参数。同样, 对“参比电极-电解液-离子敏场效应管” (R-E-ISFET) 组成的系统来说, V_T 也是一项重要参数。目前与 ISFET 相配套的测量系统常常采用参比电极接地的源跟随电路^[2], 在这种电路中, V_T 的数值直接决定了输出电压绝对值的大小, 为了测量上的方便, 希望输出电压的值控制在一定范围内, 因此在 ISFET 管芯的制作中如何通过适当的工艺手段来调整 V_T 值是一个重要问题。其次一个重要问题是建立 MISFET 的 V_T (下简称 $(V_T)_M$) 与对应的 (即除了有无金属栅外其余器件参数全部相同) R-E-ISFET 的 V_T (下简称 $(V_T)_R$) 之间的对应关系, 这样会给器件设计带来较大方便。因为 $(V_T)_M$ 易于通过调整一些材料、工艺参数来控制在一定范围内, 如果知道 $(V_T)_M$ 和 $(V_T)_R$ 之间的关系, 就可以方便地将 $(V_T)_R$ 控制在我们所需的范围内。

本文的工作就是试图解决上述两个问题: (1) 采用调整离子注入参数的方法来精确地控制 SOS 型 MISFET 的 V_T 值从而控制 pH-ISFET 的 V_T 值。(2) 首先从理论上分

析 $(V_T)_M$ 和 $(V_T)_R$ 间的关系, 然后建立 $(V_T)_M$ 和 $(V_T)_R$ 的实测值以及 $\Delta V_T = (V_T)_R - (V_T)_M$ 与离子注入参数间的关系。

二、R-E-ISFET 的阈值电压的分析

首先分析一下 MISFET 的 V_T 值的表达式。在一般的教科书中, V_T 的表达式为:

$$(V_T)_M = \phi_{MS} + 2\phi_F - \frac{Q_I}{C_I} - \frac{Q_B}{C_I} \quad (1)$$

其中, ϕ_{ms} 为金属-半导体的功函数之差, ϕ_F 为衬底材料的费米势, Q_B 为半导体表面耗尽层内电荷面密度, Q_I 为栅绝缘层电荷面密度, C_I 为单位面积的栅绝缘层电容。

在(1)式右端项中值得仔细分析的是 ϕ_{ms} 。通常认为 ϕ_{ms} 仅与给定的 MIS 系统中金属及半导体的材料性质有关, 因此是一个常数, 与金属、半导体中间的绝缘层(I层)的性质以及 MIS 系统的工艺过程无关。实验结果^[3]给出了相反的结论。经过文献[4]的分析, ϕ_{ms} 的表达式应是:

$$\phi_{ms} = \frac{1}{q} (\phi_m - \phi_s) + (\delta\chi'_M - \delta\chi'_M) + (\delta\chi'_I - \delta\chi'_I) \quad (2)$$

其中, ϕ_m 、 ϕ_s 分别是金属和半导体的功函数(单位是电子伏特)。其中各项 $\delta\chi'_i$ 表示 a 相与 b 相接触时偶极势的变化量^[4]。据 Hickmott^[3] 的分析, MIS 结构中的 I 层的性质及 MIS 工艺制造过程对(2)式右端的几项 $\delta\chi$ 值有影响。他曾对退火及未退火的铝栅 MOS 结构的 ϕ_{ms} 值作了测量, 发现两者相差 0.2—0.3 伏。

考虑了(2)式后, (1)式应表达为:

$$\begin{aligned} (V_T)_M = & \frac{1}{q} (\phi_m - \phi_s) + (\delta\chi'_M - \delta\chi'_M) + (\delta\chi'_I - \delta\chi'_I) \\ & + 2\phi_F - \frac{Q_I}{C_I} - \frac{Q_B}{C_I} \end{aligned} \quad (3)$$

其次分析一下 R-E-ISFET 的 V_T 值^{[4], [5]}:

$$\begin{aligned} (V_T)_R = & E_{ref} - \frac{1}{q} \phi_s - \phi_0 + \chi^{sol} + (\delta\chi'^{sol} - \delta\chi'^{sol}) \\ & + (\delta\chi'_I - \delta\chi'_I) + 2\phi_F - \frac{Q_I}{C_I} - \frac{Q_B}{C_I} \end{aligned} \quad (4)$$

其中, E_{ref} 为相对于真空的参比电极电位, χ^{sol} 为溶液的表面偶极势。几项 $\delta\chi$ 的意义如上所述。 ϕ_0 是栅绝缘层-溶液间的电位差。

令 $\Delta V_T = (V_T)_R - (V_T)_M$, 得到:

$$\Delta V_T = E_{ref} - \frac{1}{q} \phi_m - \phi_0 + \chi^{sol} - (\delta\chi'_M - \delta\chi'_M) + (\delta\chi'^{sol} - \delta\chi'^{sol}) \quad (5)$$

现在来分析一下(5)式的右端: E_{ref} 的值等于参比电极电位(相对于标准氢电极的)加上 4.74 伏^[6]。对于常用的饱和甘汞电极, 其值为 4.98 伏。 $\frac{1}{q} \phi_m$ 为金属功函数, 对于

铝,其值约为 4.2 伏。 ϕ_0 的值取决于溶液的 pH 值。当溶液的 $\text{pH} = (\text{pH})_{\text{pzc}}$ 时, $\phi_0 = 0$ 。 $(\text{pH})_{\text{pzc}}$ 的定义是使浸在溶液中的固体表面电荷为零时的溶液 pH 值。根据文献[6]的粗略估计,对常用的 Si_3N_4 敏感膜, $(\text{pH})_{\text{pzc}} \approx 6$ 。剩下的 X^{sol} 及几项 δX 值比较难于计算或直接测量^[4]。根据下面要提到的关于 ΔV_T 的实测结果来看,这几项的影响约为 -0.3 伏左右。

三、SOS 型 pH-ISFET 的研制及其阈值电压与离子注入参数间的关系

我们研制的 pH-ISFET 采用 SOS 材料 (Silicon-On-Sapphire) 为衬底。SOS-ISFET 与 Si-ISFET 相比有如下优点:

(1) SOS 材料的衬底是完全的绝缘体,不存在漏电问题,故使关键性的封装工艺得以简化。

(2) 由于 SOS 片子上可形成一系列的岛状结构,因而可实现在一个芯片上各元件间良好的隔离,对形成多功能、集成化的敏感器件很有利。此外 SOS 器件还有机械强度高,化学稳定性好等优点。

我们使用的 SOS 材料的参数是:蓝宝石衬底厚 0.3—0.4mm。硅外延层厚度 $0.5\mu\text{m}$ 。外延层为 P 型,晶向(100)。电阻率 $\rho = 10^4 \sim 10^5 \Omega\text{-cm}$ 。

在制作 SOS 型 pH-ISFET 时不能套用 Si 的 pH-ISFET 的工艺。因为一般来说, SOS 材料不能耐高于 1000°C 的温度,因此诸如高温硼、磷扩散等工艺均应改为低温离子注入及退火工艺。

我们研制的 SOS 型 pH-ISFET 的栅绝缘层采用 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 复合结构。这是由于 $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 交界面的界面态比 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}$ 交界面的界面态少,而 Si_3N_4 又是一种最好的不透水且化学性能稳定的绝缘材料。 Si_3N_4 和 SiO_2 的厚度均为 1000\AA 。器件的沟道长度为 $10\mu\text{m}$, 沟道宽度为 $1000\mu\text{m}$ 。

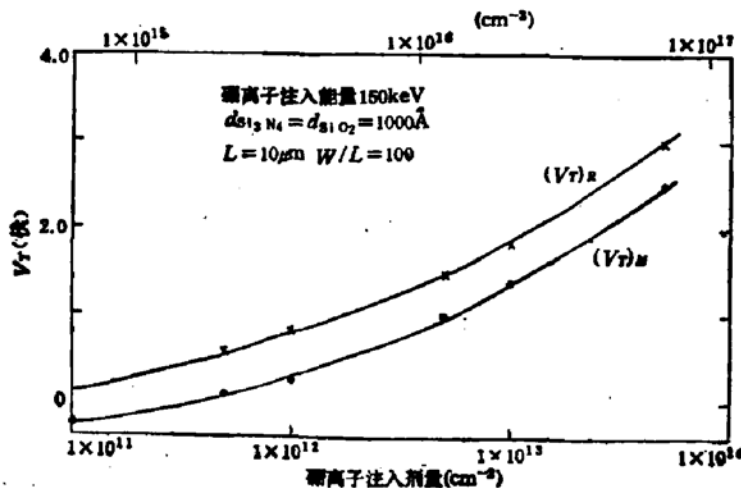


图 1 SOS 型 MISFET 与对应的 R-E-ISFET 的 V_T 值与离子注入参数间的关系
 硼离子注入能量 150keV $d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = d_{\text{SiO}_2} = 1000\text{\AA}$ $L = 10\mu\text{m}$ $W/L = 100$

在整个 SOS 型 pH-ISFET 的工艺过程中一共进行三次离子注入。第一次是对敏感区的沟道部分进行掺杂的硼注入。(因为 SOS 材料上的硅层是非掺杂的 P 型高阻。)第二次是形成沟道截止区的硼注入。(相当于 Si-ISFET 工艺过程中的 P⁺ 场区扩散。)第三次是形成 n⁺ 源、漏区的磷注入。在这三次离子注入中,决定器件阈值电压的是第一次硼注入,故以下提到的离子注入均指第一次硼注入。图 1 示出了 SOS 型 MISFET 以及相对应的 R-E-ISFET 的 V_T 值与离子注入参数间的关系。R-E-ISFET 中的参比电极是饱和甘汞电极。电解液是以磷酸二氢钾和磷酸氢二钠为成分配成的 pH=6 的缓冲液。图 2 示出了 $\Delta V_T = (V_T)_R - (V_T)_M$ 与离子注入参数间的关系。图 1 和图 2 的上面横轴所示的 N_A 值是通过 p-n 结击穿电压来估计的敏感区掺杂浓度。

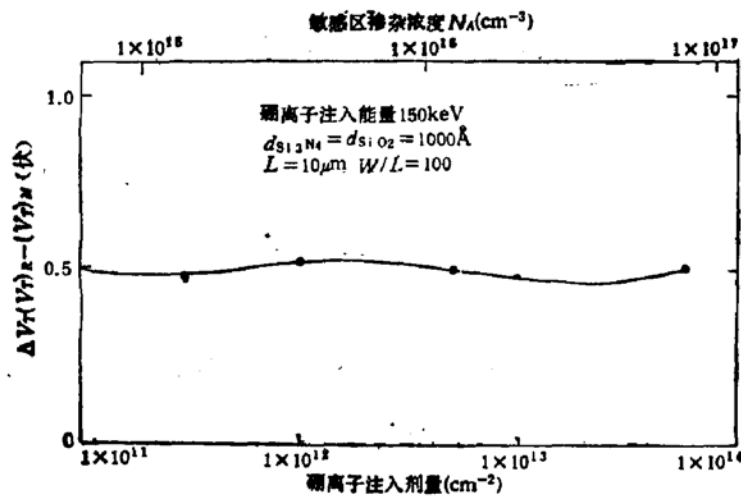


图 2 $\Delta V_T = (V_T)_R - (V_T)_M$ 与离子注入参数间的关系
硼离子注入能量 150keV $d_{Si_3N_4} = d_{SiO_2} = 1000 \text{ \AA}$ $L = 10 \mu\text{m}$ $W/L = 100$

四、讨 论

1. 通过图 2 可见,在不同的敏感区掺杂浓度下, $\Delta V_T = (V_T)_R - (V_T)_M$ 大体上维持在 0.5 伏左右。这就是说,我们只要知道 $(V_T)_M$, 将其值加上 0.5 伏就得到 $(V_T)_R$ 的估计值。这对于器件设计 and 应用带来方便。此外,虽然上述结果是对于 SOS 型 pH-ISFET 得出的,但对于硅衬底的 pH-ISFET 原则上也是适用的。

2. 在我们制作的芯片内,各管芯的 V_T 值的离散度一般在 $\pm 10\%$ 以内。为了保证 ΔV_T 测量的精度,我们采用下述的“追踪测量法”。即先在芯片内选取均匀分布的 N 个管芯,测量这 N 个管芯的 $(V_T)_M$ 值,即 $[(V_T)_M]_i, i = 1, \dots, N$ 。然后将管芯划开,将这 N 个管芯分别粘在有相应编号的基板上。待压焊封装后,再测这 N 个管芯的 R-E-ISFET 的 V_T 值。即 $[(V_T)_R]_i, i = 1, \dots, N$ 。令 $(\Delta V_T)_i = [(V_T)_R]_i - [(V_T)_M]_i$, $\Delta V_T = \sum_{i=1}^N (\Delta V_T)_i / N$ 。这样做可基本上消除由于芯片内各 FET 的 V_T 值的离散度而引起的 ΔV_T 测定的误差。

3. 关于 ΔV_T 的表达式(5)的右端有一项 ϕ_0 , 它表示栅绝缘层-溶液间的电位差。 ϕ_0

的值随溶液的 pH 值的改变而变。正是由于这一点,使 ISFET 有可能作为 pH 敏感器件。要确定 ϕ_0 的值,首先要知道栅绝缘层的 $(\text{pH})_{\text{pzc}}$ 的值。而对于常用的 Si_3N_4 敏感膜来说,其 $(\text{pH})_{\text{pzc}}$ 值至今未见报道。文献[6]用很粗略的、间接的方法估计出 Si_3N_4 膜的 $(\text{pH})_{\text{pzc}}$ 的值为 6。这一估计的不确定性很大。由此引起的 ϕ_0 的估计值的误差以及(5)式右端 χ^{sol} 及几项 $\delta\chi$ 的综合影响的估计值的误差也比较大。在这方面仍有很多工作要做。总之,对于 pH-ISFET 的 V_T 的深入研究,再结合其它方面的研究,如 $(\text{pH})_{\text{pzc}}$ 的研究,用电化学方法对 χ^{sol} 等的测量的研究,会有助于我们对一些反映 ISFET 内部界面特性的重要参数的认识的深化。

参 考 文 献

- [1] 王贵华,虞淳,武世香,中国电子学会敏感技术学会第一届学术年会论文摘要, p. 16 (1987).
- [2] 铃木周一,バイオセンサー, p. 53, 講談社(1984).
- [3] T. W. Hickmott, *J. Appl. Phys.*, 51, 4269(1980).
- [4] L. Bousse, *J. Chem. Phys.*, 76, 5128(1982).
- [5] L. Bousse, N. F. DeRoosj and P. Bergveld, *IEEE Trans., Electron Devices*, ED-30, 1263(1983).
- [6] 张永志,中科院半导体所硕士论文, p. 35—46(1987).

Control and Adjustment of Threshold Voltage of pH-ISFET by Using Ion Implantation

Wang Zhengxiao

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

This paper analyses theoretically several factors which determine threshold voltage of pH-ISFET. The experimental curves of threshold Voltage $(V_T)_M$ of SOS-MISFET, $(V_T)_R$ of corresponding "Reference electrode-Electrolyte-pH-ISFET" and $\Delta V_T = (V_T)_R - (V_T)_M$ under different parameters of ion implantation are presented, and the results are discussed.

KEY WORDS: pH-ISFET, MISFET, Silicon-on-sapphire(SOS), Threshold voltage, Ion Implantation