

П'єр Тампль-Буайє¹, Готра З.Ю.², Голяка Р.Л.², Гуменюк І.А.^{1,2}¹Лабораторія Аналізу та Архітектур Систем, Тулуза, Франція,²Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра електронних приладів

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ СТРУКТУРИ ІОННО-СЕЛЕКТИВНИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ НА ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© П'єр Тампль-Буайє, Готра З.Ю., Голяка Р.Л., Гуменюк І.А., 2004

Pierre Temple-Boyer, Z.Yu. Hotra, R.L. Holyaka, I.A. Humenyuk

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF ISFET'S PARAMETERS ON THEIR CHARACTERISTICS

© Pierre Temple-Boyer, Hotra Z.Yu., Holyaka R.L., Humenyuk I.A., 2004

Розроблено та експериментально досліджено характеристики іонно-селективних польових транзисторів (ІСПТ) з індукованим п-каналом. Функцію підзатворного діелектрика, чутливого до іонів водню, виконує мембрана з оксиду та нітриду кремнію $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Для забезпечення селективності до іонів нітрату NO_3^- та амонію NH_4^+ використано чутливу мембрану на основі polyHEMA/сілопрен. Дано рекомендації щодо режимів живлення ІСПТ. Виготовлення та експериментальні дослідження проведені в Лабораторії Аналізу та Архітектур Систем, Тулуза, Франція.

Front-side connected, N-channel, normally-off, ion-sensitive field effect transistor (ISFET) microsensors including a $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ pH-sensitive gate have been fabricated using a standard P-well silicon technology. Sensor properties and performances are demonstrated through pH measurements. Finally, the front-side connected ChemFETs microsensors have been adapted to the detection of ions thanks to polyHEMA/siloprene-based ionosensitive membrane. Operating modes of ISFET sensor have been optimized. Fabrication and characterization of these ion-sensitive structures have been carried out at the Laboratory for Analysis and Architecture of Systems (LAAS, Toulouse, France).

Вступ

Моніторинг параметрів навколишнього середовища потребує розвитку високонадійних, масових та мініатюрних хімічних сенсорів. У теперішній час можна вважати, що одним з найперспективніших типів хімічних сенсорів є іонно-селективні польові транзистори (ІСПТ). З одного боку такі ІСПТ характеризуються перевагами напівпровідникової технології: масове виробництво, низька собівартість, висока надійність, низьке енергоспоживання, а з іншого боку, завдяки використанню іонно-чутливих мембран, ІСПТ здатні вимірювати іонну активність різноманітних розчинів [1, 2].

Використання польового транзистора для вимірювання концентрації іонів хімічного розчину було запропоновано Бергвельдом у 1970 році. В ІСПТ функцію підзатворного діелектрика виконує іонно-селективна мембрана, яка є первинним перетворювачем, а польовий транзистор виконує роль вторинного перетворювача. Система електроліт/опорний електрод є винесеним затвором ІСПТ. Принцип дії сенсорів на основі структури польового транзистора полягає у вимірюванні зміни провідності транзистора під дією поверхневого заряду, обумовленого електрохімічним потенціалом досліджуваного розчину [3].

У теперішній час проводяться інтенсивні науково-дослідні роботи як щодо освоєння нових технологій виготовлення структур ІСПТ, так і щодо розробки спектра хімічних сенсорів на цих структурах. Технологічні аспекти таких науково-дослідних робіт здебільшого передбачають розробку методів створення різноманітних іонно-селективних мембран. Визначальними властивостями мембран ІСПТ є їх хороша селективність до заданих іонів хімічного розчину, часова та температурна стабільність, а також можливість інтегрування мембран у технологічні процеси сенсорних інтегральних схем [4, 5]. Серед визначальних робіт з розробки хімічних сенсорів на основі ІСПТ можна відмітити такі, як розробка ефективних методів формування інформативних сигналів, температурна стабілізація цих сигналів, мінімізація енергоспоживання сенсорних пристроїв тощо [6].

У простих сенсорах на основі ІСПТ інформативним сигналом може бути струм стоку, у складніших – різниця напруги між затвором та витоком при фіксованій величині струму стоку. Найвищу точність вимірювання досягають завдяки диференційним вимірюванням сигналів між двома інтегрованими в єдиному кристалі транзисторами – ІСПТ та опорним польовим транзистором [7, 8].

Враховуючи, що в теперішній час досвід отримання заданих параметрів ІСПТ та хімічних сенсорів на їх основі все ще не є достатнім, в роботі проведено низку експериментальних досліджень, які є подальшим розвитком у цьому напрямку. Експериментальні роботи проводилися в Лабораторії Аналізу та Архітектур Систем, Тулуза, Франція.

Об'єкти досліджень та постановка задачі

Структура ІСПТ зображена на рис. 1, а. Враховуючи, що в кремнії рухливість електронів типово втричі більше за рухливість дірок, була використана технологія польових транзисторів з індукованим n каналом. ІСПТ виготовлялися на підкладці n типу провідності (500 $\Omega\cdot\text{cm}$) з орієнтацією (100) [9, 10]. Для покращання ізоляції активних областей транзисторів від електроліта, ІСПТ формувалися в “кишенях” р типу провідності (рис.1а). Разом з ІСПТ в цих же “кишенях” формувалися традиційні польові транзистори з ідентичними параметрами. Фотографія однієї з отриманих структур “ІСПТ – польовий транзистор” показана на рис. 1, б. Такі поєднання транзисторів є ефективним рішенням проблеми термостабілізації хімічних сенсорів на основі ІСПТ.

Підзатворний діелектрик складається з термічно вирощеного оксиду кремнію товщиною 50nm та з нітриду кремнію тієї ж самої товщини, отриманого методом хімічного нанесення з газової фази при низькому тиску (LPCVD). Така структура підзатворного діелектрика характеризується високою чутливістю до іонів водню. Для створення хімічних сенсорів, які здатні вимірювати хімічну активність інших іонів, було проведено комплекс робіт з формування на структурах $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ іонно-селективних мембран. У межах статті розглядаються ІСПТ з мембранами типу [11, 12], які забезпечують чутливість до іонів нітрату NO_3^- та амонію NH_4^+ .

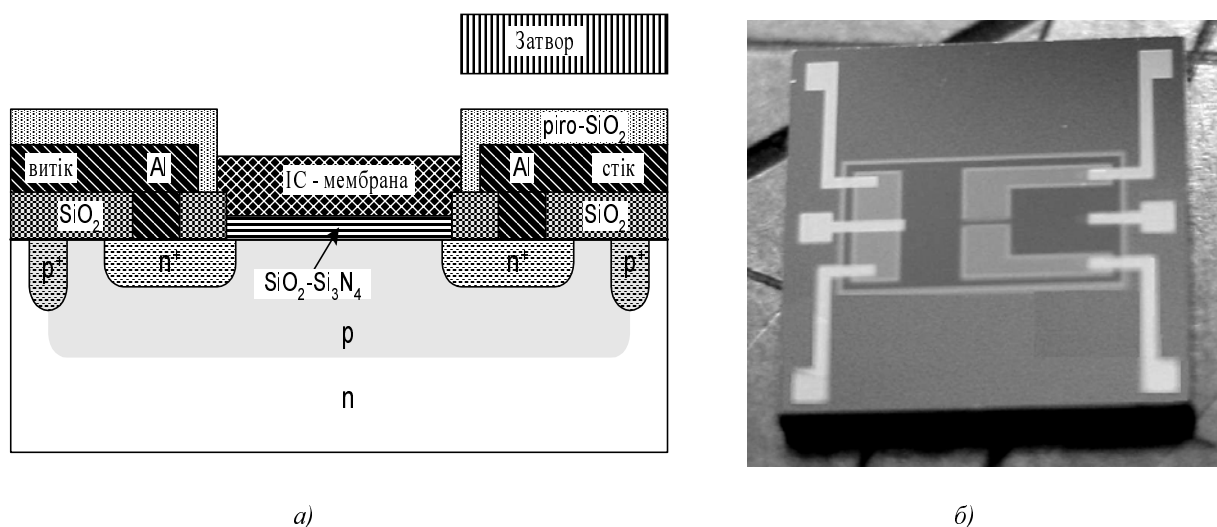


Рис. 1. Структура (а) та фотографія (б) ІСПТ

Основними компонентами іонно-чутливих мембран є: триметоксисиліл пропіл метакрилату, іонофор, калій тетракіс [3,5-ді(трифлюорометил)феніл] борат, сілопрен К1000 та тетрагідрофуран (ТГФ). Іонофор відповідає за чутливість хімічного давача до певного типу іону. Так для виявлення іонів амонію використовується нонактин як іонофор, а для іонів нітрату - тетрадодециламоніак. Для покращання адгезії іонно-селективної мембрани до діелектрика здійснено силанізацію поверхні давача, після чого на підзатворний діелектрик $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, методом традиційної фотолітографії, нанесено плівку polyHEMA товщиною 25 мікрометрів. Чутливу мембрану на базі сілопрену нанесено вручну за допомогою мікропіпетки (рис. 2, а). Хімічний сенсор розміром $5 \times 5 \text{ мм}^2$ монтовано на спеціальну підкладку та ізольовано за допомогою епоксидного клею (рис. 2, б).

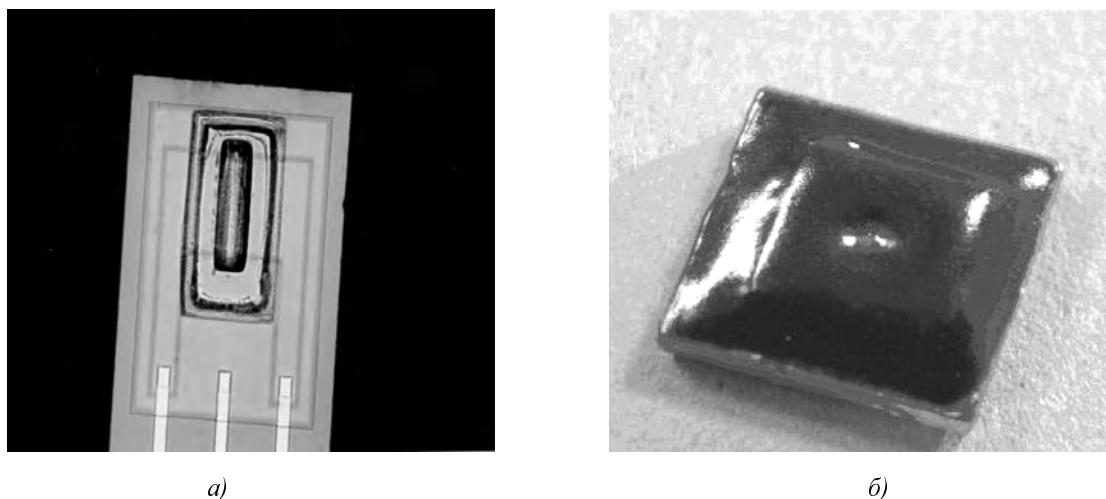


Рис. 2. Кристал ІСПТ з іонно-селективною мембраною (а) та захисне покриття сенсора (б)

У цій роботі було поставлено задачі, від розв'язання яких безпосередньо залежать параметри розроблених сенсорів на основі вищеписаних ІСПТ. Такими важливими задачами є дослідження іонної чутливості ІСПТ від:

- довжини каналів та режимів зміщення;
- типу досліджуваного розчину;
- тривалості досліджень.

У статті наводяться лише найвизначальніші результати таких досліджень.

Довжина каналу в типових польових транзисторах повинна бути мінімально можливою. Це забезпечує мінімальний опір у відкритому стані транзистора. Однак в ІСПТ мінімальний опір не є визначальним параметром. І, на противагу традиційним транзисторам, канал ІСПТ повинен мати достатні розміри, що зумовлюється необхідністю розміщення на каналі іонно-селективної мембрани. Врахоовуючи вищенаведене, була поставлена задача дослідити залежності іонної чутливості ІСПТ від режиму зміщення при різних довжинах каналів.

У першому наближенні вихідний струм ІСПТ, аналогічно до струму стоку I_d традиційного польового транзистора, є функцією напруги на затворі

$$I_d = \frac{\mu \epsilon_{ox}}{2t_{ox}} \frac{W}{L} [2(V_{gs} - V_T)V_{ds} - V_{ds}^2] \text{ при } |V_{gs} - V_T| > |V_{ds}|; \quad (1)$$

$$I_d = \frac{\mu \epsilon_{ox}}{2t_{ox}} \frac{W}{L} (V_{gs} - V_T)^2 \text{ при } |V_{gs} - V_T| \leq |V_{ds}|; \quad (2)$$

де μ – рухливість носіїв у каналі; ϵ_{ox} – діелектрична проникливість підзатворного діелектрику; t_{ox} – товщина підзатворного діелектрику; W – ширина каналу; L – довжина каналу; V_{gs} – напруга затвор-витік; V_T – порогова напруга ІСПТ; V_{ds} – напруга стік-витік.

Порогова напруга ІСПТ в першому наближенні може бути описана виразом:

$$V_T = \phi_B - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} - \frac{Q_B}{C_{ox}} + E,$$

де ϕ_B – згин рівнів забороненої зони на початку інверсії; Q_{ox} – ефективний заряд у підзатворному діелектрика; Q_B – об’ємний заряд в збідненій області; C_{ox} – ємність підзатворного діелектрика; E – електрохімічний потенціал, обумовлений параметрами досліджуваного хімічного розчину.

Відповідно до закону Нернста електрохімічний потенціал визначається, як

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(fc), \quad (3)$$

де E_0 – потенціал опорного електрода; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; n – валентність іонів досліджуваного розчину; F – стала Фарадея; c – молярна концентрація іонів розчину; f – коефіцієнт активності іонів.

Враховуючи наведені залежності, можемо припустити, що, при зміні різниці напруг $|V_{gs} - V_T|$, струм стоку I_d ІСПТ буде змінюватися лінійно при $|V_{gs} - V_T| > |V_{ds}|$ чи квадратично при $|V_{gs} - V_T| \leq |V_{ds}|$. У свою чергу, ця різниця напруг визначається напругою зміщення затвору V_{gs} (в ІСПТ затвор виноситься за межі каналу транзистора і контактує лише з досліджуваним розчином) та пороговою напругою V_T . При фіксованій величині напруги зміщення V_{gs} зміна струму стоку I_d буде визначатися зміною порогової напруги ІСПТ під дією електрохімічного потенціалу досліджуваного розчину.

Однак, під час проведених нами досліджень було показано, що струм стоку I_d ІСПТ характеризується іншими закономірностями. Саме виявлення цих закономірностей стало основною задачею подальших експериментальних досліджень.

Результати досліджень та їх аналіз

З метою встановлення залежності струм стоку I_d ІСПТ від параметрів досліджуваного розчину, напруги зміщення винесеного затвору та довжини каналів було розроблено та виготовлено серію транзисторів. Ширина каналу у всіх ІСПТ цієї серії становила $W = 800$ мкм, а довжина приймала значення $L = 10$ мкм, 20 мкм та 30 мкм. Затворами використовувалися $Ag/AgCl$ електроди порівняння.

Дослідження ІСПТ проводилися в трьох буферних хімічних розчинах з $pH = 7$ (нейтральний), з $pH = 4$ (кислотний) та з $pH = 10$ (лужний). Під час вимірювань напруга між стоком та виток ІСПТ підтримувалася на фіксованому рівні $V_{ds} = 1$ В.

Результати досліджень залежностей струмів стоків серії ІСПТ у різних буферних розчинах при зміні напруги на затворі V_{gs} (схема з спільним витком) зображені на рис. 3, а ... рис. 5, а.

Як слідує з наведених залежностей, струм I_d в транзисторах з коротшою довжиною каналу L є більшим, що є логічним з погляду фізики роботи традиційних польових транзисторів. Однак хід залежностей ІСПТ від напруги затвор-виток V_{gs} суттєво відрізняються від теоретичних (1), (2). Зокрема, при $|V_{gs} - V_T| > |V_{ds}|$ існує зменшення похідної dI_d/dV_{gs} , а струмова чутливість ІСПТ dI_d/pH , має екстремальний характер.

Отже, виникає питання визначення оптимальної величини зміщення затвору, при якій струмова чутливість ІСПТ dI/pH має максимум. Результати вимірювань зміни струму стоку dI при зміні pH та V_{gs} зображені на рис. 3, б – рис. 5, б. Деяка “засміченість” результатів може бути пояснена тим, що при зміні потенціалу на винесеному затворі ІСПТ існують перехідні електрохімічні процеси, які є доволі повільними та не завжди добре відтворюваними. Але, все ж, якісна інтерпретація результатів вимірювань є цілком можливою.

На всіх графіках при $dV_{gs} = 1,0 \div 1,5$ В спостерігатимуться екстремуми чутливості. Саме ця величина початкового зміщення може вважатися оптимальною з погляду забезпечення максимальної чутливості хімічних сенсорів на основі ІСПТ. Характерним також є те, що екстремум тим більший, чим коротша довжина каналу. Отже, виготовлення ІСПТ з короткими каналами є оправданим лише тоді, коли напруга початкового зміщення транзистора приймає оптимальні значення.

Другим етапом досліджень було дослідження чутливості ІСПТ до різних іонів. Як вище відзначалося, простий варіант ІСПТ з діелектриком $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ є чутливим лише до іонів H^+ . З метою забезпечення чутливості до інших іонів, наприклад іонів нітрату NO_3^- та амонію NH_4^+ , на поверхні каналу ІСПТ формуються спеціальні мембрани.

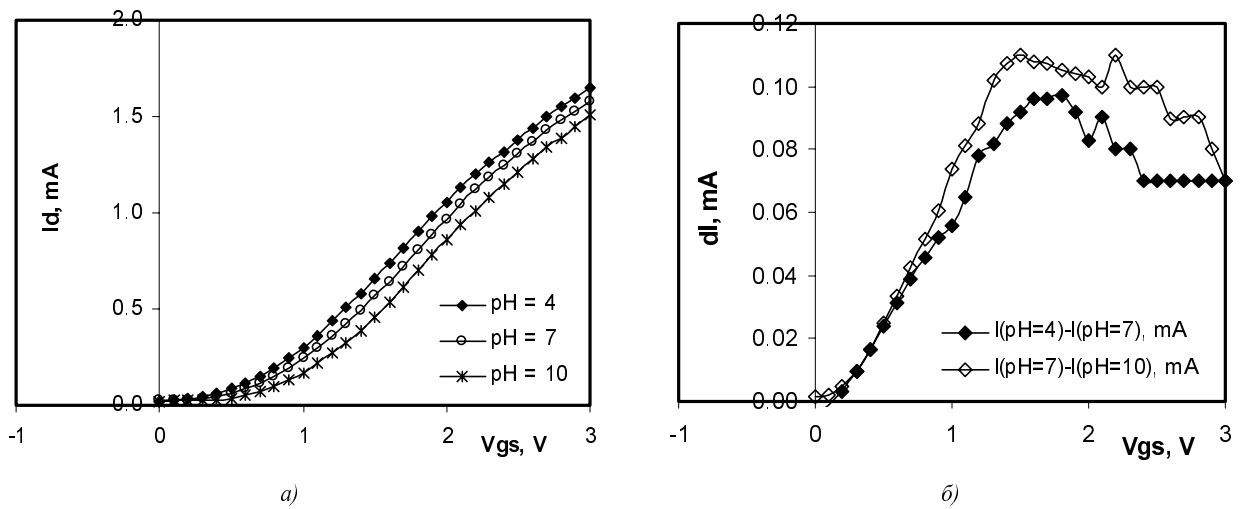


Рис. 3. Характеристики ІСПТ з $L = 30$ мкм, $W = 80$ мкм

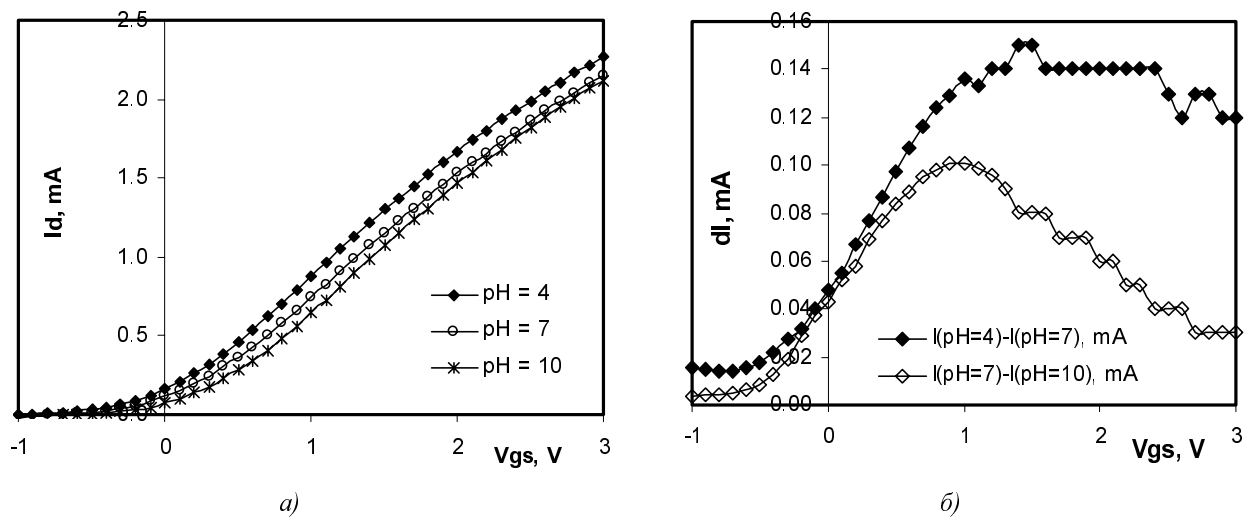


Рис. 4. Характеристики ІСПТ з $L = 20$ мкм, $W = 80$ мкм

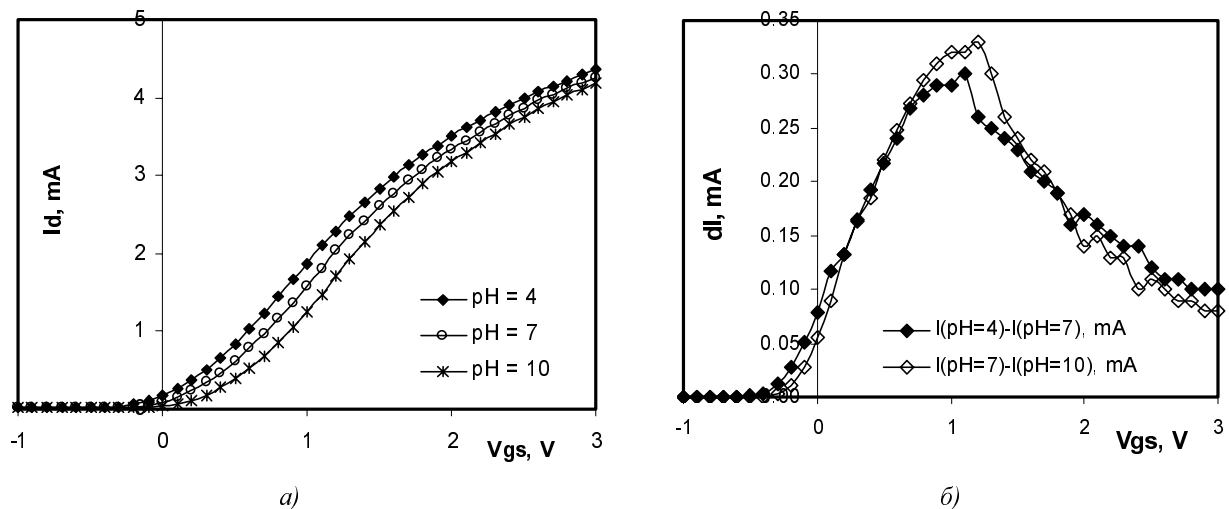


Рис. 5. Характеристики ІСПТ з $L = 10$ мкм, $W = 80$ мкм

З метою коректнішого, з погляду класичної електрохімії, вимірювання, було використано спеціальний вторинний перетворювач, схема якого показана на рис. 6 [13,14]. Перевагою такого перетворювача є можливість отримання результату вимірювань безпосередньо у вигляді зміни різниці потенціалів при зміні концентрації досліджуваного розчину. Своєю чергою результат вимірювань у вигляді зміни потенціалів дозволяє безпосередній аналіз, використовуючи закон Нернста (3). Схема вторинного перетворювача побудована таким чином, що струм ІСПТ I_d та напруга між стоком та витком V_{ds} підтримуються стабільними. Крім того, винесений затвор ІСПТ заземляється, що робить застосування такого транзистора зручнішою в неізолюваних розчинах. Джерело струму CS1 забезпечує стабілізацію струму ІСПТ, а CS2, R_0 та схема від'ємного зворотного зв'язку на операційних підсилювачах OA1, OA2 – стабілізацію напруги V_{ds} та формування вихідної напруги сенсорного пристрою V_{out} .

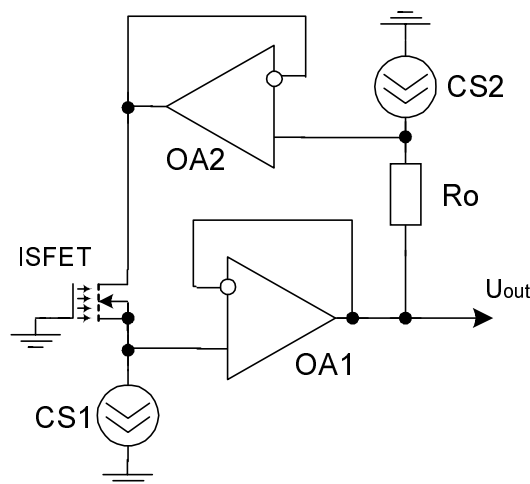


Рис. 6. Схема вторинного перетворювача ІСПТ

Під подальших експериментів було встановлено такі режими роботи ІСПТ – $I_d = 100$ мкА та $V_{ds} = 1$ В.

Результати вимірювань зміни напруги V_{out} ІСПТ без мембран при зміні в розчині концентрації іонів водню рН (кислотності розчину), зображено на рис. 7, а. Іонна чутливість ІСПТ становить $S = dV/pH \approx 51$ мВ/рН і практично лінійно залежить від концентрації іонів водню в розчині. Це свідчить про високу якість ІСПТ в якості сенсора кислотності розчинів.

Результати вимірювань зміни напруги V_{out} ІСПТ з мембранами для вимірювання рНН₄ (іонів амонію) та рНО₃ (іонів нітрату) показано на рис.7,б. Іонна чутливість ІСПТ становить $S \approx 50$ мВ/рНН₄ (мВ/рНО₃). При певних концентраціях розчинів існує відхилення функції перетворення ІСПТ від лінійної залежності закону Нернста. Це дещо обмежує діапазон вимірювань концентрацій. Однак видається можливим введення додаткових засобів лінеаризації функції перетворення ІСПТ, що частково вирішує проблему підвищення точності вимірювання сенсорних пристроїв амонію чи нітратів.

Третім етапом досліджень було визначення часової стабільності хімічних сенсорів на основі виготовлених ІСПТ. Такі дослідження були спричинені тим, що в хімічних сенсорах типово існують значні процеси часової деградації, яка обумовлена, зокрема, окисленням електродів чи насиченням мембран. Було зауважено, що інколи дрейф вихідної напруги V_{out} ІСПТ становить 3мВ за добу. Були підстави очікувати, що такий дрейф триває постійно, а отже, точність вимірювання з плином часу буде значно погіршуватися. Однак, як було встановлено під час подальших досліджень, часовий дрейф параметрів виготовлених ІСПТ під час їх довготривалої експлуатації не є значним. Типова залежність такого дрейфу показана на рис. 8, з якої слідує, що стала часу дрейфу становить приблизно один-два місяці, і за це час сумарна величина дрейфу не перевищує 10 мВ. При показаних вище значеннях чутливості сенсорів цей дрейф зумовлює похибку не більше 0.2 рН, що є цілком хорошим результатом.

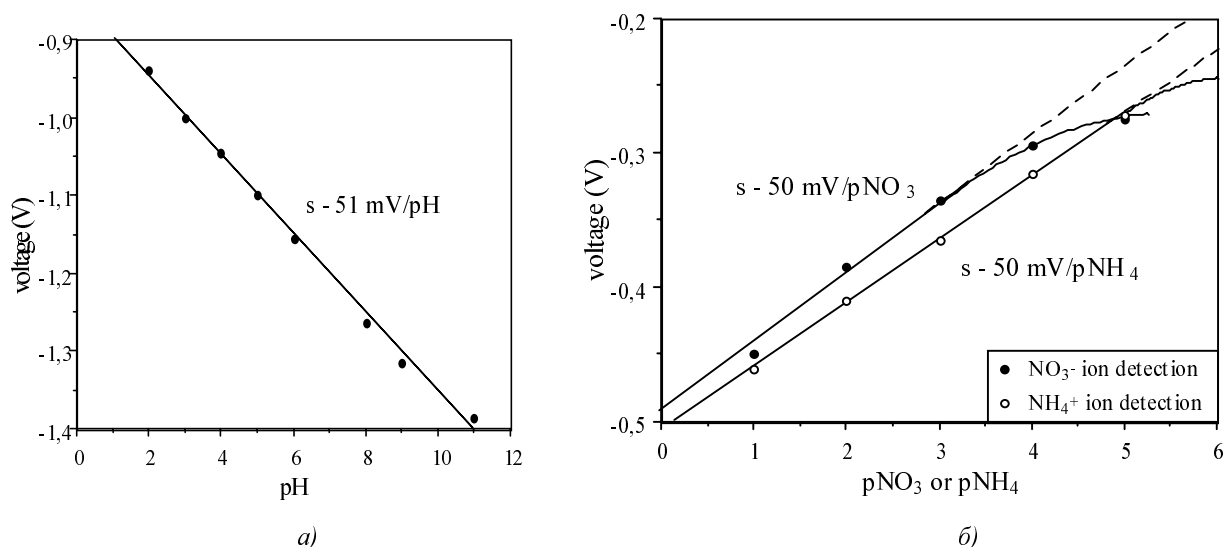


Рис. 7. Чутливість ІСПТ до іонів водню (а), нітрату та амонію (б)

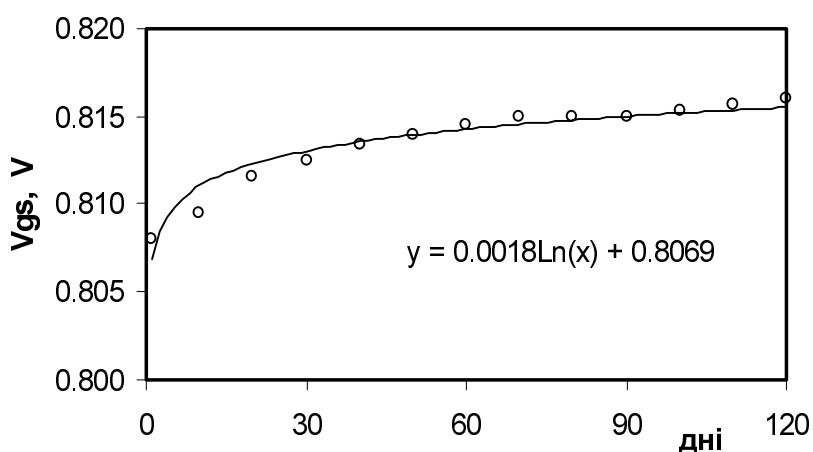


Рис. 8. Часовий дрейф характеристики ІСПТ

Висновки

У статті подані результати розробки, виготовлення та експериментального дослідження характеристик іонно-селективних польових транзисторів з індукованим n-каналом. Функцію підзатворного діелектрика, чутливого до іонів водню, виконує мембрана з оксиду та нітриду кремнію $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Для забезпечення селективності до іонів нітрату NO_3^- та амонію NH_4^+ використано чутливу мембрану на основі polyНЕМА/сілопрен. Виготовлення та експериментальні дослідження ІСПТ проведені в Лабораторії Аналізу та Архітектур Систем, Тулуза, Франція. Показано, що для досягнення оптимальних параметрів іонної чутливості необхідно забезпечити відповідні режими живлення ІСПТ. Виготовлена серія ІСПТ характеризується іонною чутливістю 50 мВ/рН та часовою стабільністю 10 мВ за декілька місяців експлуатації.

1. P. Bergveld P. *Thirty years of ISFETology: what happened in the next 30 years and what may happen in the next 30 years. Sensors and Actuators.* – 2003. B88. – P. 1–20.
2. B. Artigas, A. Beltran, C. Jiménez, A. Baldi, R. Mas, C. Domínguez, J. Alonso. *Application of ion sensitive field effect transistor based sensors to soil analysis. Computers and Electronics in Agriculture.* Volume 31. Issue 3. May 2001. – P. 281–293.
3. Bergveld P. *Development of an ion-sensitive solide state device for neurophysiological measurements. IEEE Trans Biomed. BME 17.* –1970. P. 70–71.

4. J. Salardenne, J. Morcos, M. Ait Allal and J. Portier. *New ISFET sensitive membranes*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 1, Issues 1-6, January 1990, Pages 385-389.
5. M. Battilotti, R. Mercuri, G. Mazzamurro, I. Giannini and M. Giongo *Lead ion-sensitive membrane for ISFETs*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 1, Issues 1-6, January 1990. – P. 438–440.
6. E. Lauwers, J. Suls, W. Gumbrecht, D. Maes, G. Gielen, W. Sansen, “A CMOS multiparameter biochemical microsensor with temperature control and signal Interfacing”, *IEEE journal of Solid-State Circuits*, Vol.36, No 12, 2001. – P. 2030–2038.
7. Y-L Chin, J-C Chou, T-P Sun, W-Y Chung, S-K Hsiung, “A novel pH sensitive ISFET with on chip temperature sensing using CMOS standatd process”, *Sensors and Actuators*, vol. B76, 2001. – P. 582–593.
8. Готра З.Ю., Голяка Р.Л., Гуменюк І.А. Диференційний вторинний перетворювач іонно-селективних польових транзисторів. *Вісник Національного університету „Львівська політехніка”*. N62, 2002. – С. 40–43.
9. Tadayuki Matsuo and Masayosi Esashi, *Methods of ISFET fabrication*, *Sensors and Actuators*, Volume 1, 1981. – P. 77–96.
10. J. Bausells, J. Carrabina, A. Errachid, A. Merlos. *Ion-sensitive field-effect transistors fabricated in a commercial CMOS technology*. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Volume 57. Issues 1-3, 7 September 1999. – P.56–62.
11. Z. Brzozka, M. Dawgul, D. Pijanowska, W. Torvycz. *Durable NH₄⁺-sensitive ChemFET*. *Sensors and Actuators*. – 2001. B78. – P.320–325.
- A. Senillou, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet and F. Griffe. *A miniaturized ammonium sensor based on the integration of both ammonium and reference FETs in a single chip*, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 6, Issue 1, September 1998, Pages 59-63.
- B. Palan, J-M. Karam, B. Courtois, M. Husak. *New ISFET sensor interface circuit*. *Sensors and Actuators*. – 1999. B57. – P.63–68.
12. Патент на винахід, Національний університет „Львівська політехніка”, N2002097739 / 30.09.2002, З. Готра, Р. Голяка, І. Гуменюк, П. Темпл-Буайс, Вимірювальний перетворювач електрохімічного потенціалу.