

# 进一步提高氢离子敏场效应晶体管 稳定性的研究

陈克铭 李国花 陈朗星 朱 燕

(中国科学院半导体研究所 传感技术国家重点实验室 100083)

**摘要** 本文提出了关系到 ISFET 不稳定性的三个原因: (一)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜表面或其缓冲溶液中停留的羟基团是非常活泼, 容易增加或失掉电子。这是氢离子敏 FET 传感器长期不稳定性的原因。(二) 氢离子敏 FET 传感器的稳定性, 随着 ISFET 的制作过程中沉淀条件而变化, 这也是 ISFET 不稳定性的另一原因。(三) 缓冲溶液的 pH 随着测量过程和时间而变化, 这也助长了氢离子敏 FET 传感器的不稳定性, 但不是 pH-ISFET 本身的不稳定性原因。我们利用了再调整和控制羟氨基团比率的技术来提高 ISFET 的稳定性。这种改进稳定特性的技术在实践中是有效的。

PACC: 0670, 4630L, 4388

## 1 序 论

pH-ISFET 的稳定性关系到它的实际应用, 也关系到别的离子敏感器件和生物敏感器件的应用和开发。因此, 研究其不稳定性原因至关重要。我们试图从根本上找出当氮化硅敏感膜接触到溶液时所形成的界面势变化的原因, 界面势是由  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜界面的  $\text{H}^+$  离子浓度而引起的。上述界面的界面势和其组分、状态、结构之间的关系是什么? 这里运用了表面基模型,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜含有两种表面基团: 羟基团和氨基团。

本文主要研究上述敏感膜界面的活性基团, 两种基团的比率变化规律以及后者对于 pH-ISFET 敏感特性的变化关系, 然后提出再调整和控制基团比例的技术。

## 2 测量和讨论

### 2.1 含有不同氢、氧含量的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 敏感膜

pH-ISFET 在实际应用中的稳定性, 重复性和长寿命的关键问题在于敏感膜表面和界面, 我们只研究了三种不同的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜表面: 原始表面, 降低 OH 的表面, 以及增加 H 的表面。

在下列表 1 中, 我们采用 HP4063 半导体参数分析系统中 MOS 程序, 在室温  $20^\circ\text{C}$ ,

和起始电压 $-2V$ , 终止电压 $+2V$ 的条件下, 以及 pH 计, 其准确性为 0.001 和具有温度补偿的功能。测量了具有三种不同敏感膜表面的 ISFET 的敏感特性。

表 1

| 不同表面                 | 原始    | 降低 OH 量 | 增大 H 量 |
|----------------------|-------|---------|--------|
| 灵敏度 $S_1$<br>(mV/pH) | 43.10 | 51.60   | 53.33  |
| 灵敏度 $S_2$            | 49.25 | 50.22   | 53.45  |

表 1 中  $S_1$  = 酸性区的灵敏度,  $S_2$  = 碱性区的灵敏度。

表 1 表明:

(1) 原始表面的  $Si_3N_4$  敏感膜栅 pH-ISFET 的灵敏度不高, 酸性区和碱性区的灵敏度差距很大, 为什么? 我们采用了 AES 法分析  $Si_3N_4$  敏感膜表面, 这表明  $Si_3N_4$  原始表面上有较多的氧, 这很可能是在溶液的水化反应中, 上述敏感膜表面出现较多羟基团, 因为在这表面上供给了一些氧。国外的作者<sup>[2]</sup>运用反弹粒子飞时法确定了在  $Si_3N_4$  膜上存在 OH 基团。

(2) 同时, 我们也利用了傅利叶变换红外光谱法确定了在上述表面上存在着 Si—O—H 和 Si—NH<sub>2</sub> 键配位结构<sup>[1,3]</sup>。

(3) 经表面化学改性后, 即减少其 OH 含量的改性, 则酸性区灵敏度有显著增加, 线性范围也扩大。

(4) 当上述  $Si_3N_4$  敏感膜表面的氢含量增加时, 灵敏度就进一步增加, 线性范围又显著扩大, 这也许是由于  $Si_3N_4$  膜表面氨基团含量相对增加的缘故。

原始表面实验结果与以前文献上所说的  $SiO_2$  敏感膜的 ISFET 灵敏度低, 其线性范围窄的结论一致。然而羟基团与氨基团的比率的变化如何以及它对于 ISFET 敏感特性的影响如何? 这是人们所关心和要探讨的问题。

## 2.2 羟基团对氨基团的比率对于 ISFET 敏感特性的影响

调整了的羟基团含量的  $Si_3N_4$  膜栅的 ISFET 敏感特性的测量结果列于表 2 内, 这里  $S$  是平均的灵敏度,  $R$  是相关系数,  $H$  是滞后,  $\Delta S$  是酸性和碱性标准配制缓冲溶液之间的灵敏度差值; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 表示增加倾向, 而不是增加或减少的数值, 因为 OH 增

表 2

| 增大 OH                  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $S$ (mV/pH)            | 54.12   | 55.28   | 55.05   | 54.33   | 53.59   | 53.75   | 52.95   |
| $R$                    | 0.99963 | 0.99975 | 0.99980 | 0.99988 | 0.99997 | 0.99994 | 0.99995 |
| 化学改性表面<br>$H(10^{-2})$ | 1.41    | 0.72    | 1.88    | 0.77    | 0.39    | 1.17    | 1.51    |
| $\Delta S$ (mV/pH)     | 5.18    | 4.46    | 3.89    | 2.95    | 1.52    | 2.09    | 3.92    |
| $S$ (mV/pH)            | 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 |
| 原始表面<br>$H(10^{-2})$   | 0.77    | 0.40    | 0.83    | 0.83    | 1.27    | 0.85    | 1.29    |
| $\Delta S$ (mV/pH)     | 5.04    | 4.00    | 3.12    | 3.27    | 3.88    | 3.77    | 4.23    |

加的定量精确分析有较大困难, 因此需要进行专门研究。本文不包含这个内容。

表 2 表明:

(1) 在酸性区和碱性区之间的 ISFET 灵敏度的差值趋势先是比较大, 然后逐渐减少到最小, 最后又开始增加, 换言之, 有一最小值, 它表明实际上能找到一个最佳敏感特性的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜表面羟基团和氨基团的合适比值。

(2) 假如 ISFET 的敏感膜栅的表面上氧含量超过 10%, 则在酸性和碱性区之间的灵敏度差值趋势和上面所述的一致, 但所需时间较短, 即为了使上述差值趋势达到最小, 需要较少的 OH 增加量, 这些都说明了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜表面的羟基团与氨基团的比值与敏感膜的表面状态有关。

(3) 最小值的存在表明, 除了人工地增加  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜表面的羟基团外, 还有另一种物质存在如溶液, 随着测量过程和时间而羟基团在减少, 换言之, 溶液的 pH 值随着测量过程和时间增大而减少。

### 2.3 标准配制缓冲溶液的 pH 值随着时间和测量过程的进行而变化

我们完成了标准配制缓冲溶液的 pH 值的实际测量工作, 即它的 OH 值其结果列于表 3 内。这里应加说明的是表 2 和 3 都在有意不更换按标准配制的缓冲液下所测得到的数据。

表 3 标准配制缓冲溶液的 pH 值随着时间与测量过程的进行而变化

| 日期  |    |                   | 9.18  | 9.20  | 9.23  | 10.8  | 10.10 | 10.13 | 10.15 | 10.18 |
|-----|----|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测量值 | 酸  | pH                | 3.980 | 4.010 | 3.970 | 4.103 | 4.004 | 3.927 | 3.941 | 3.969 |
|     |    | $\frac{S}{mV/pH}$ | 52.50 | 54.78 | 53.73 | 51.63 | 51.10 | 50.75 | 50.23 | 49.70 |
|     | 中性 | pH                | 6.870 | 6.870 | 6.840 | 6.801 | 6.751 | 6.664 | 6.654 | 6.631 |
|     |    | pH                | 9.200 | 9.090 | 8.980 | 8.879 | 8.783 | 8.710 | 8.700 | 8.674 |
|     | 碱性 | pH                | 9.200 | 9.090 | 8.980 | 8.879 | 8.783 | 8.710 | 8.700 | 8.674 |
|     |    | $\frac{S}{mV/pH}$ | 57.33 | 55.17 | 53.45 | 50.65 | 49.14 | 48.06 | 48.49 | 47.63 |

表 3 表明:

(1) 标准配制的缓冲溶液本身的 pH 值随着时间与测量过程的进行不断地变化着。

(2) 碱性区内的灵敏度变化比较大, 尤其是碱性的 pH 值随着不断测量的过程和时间而减小, 而酸性区内的 pH 值变化则较小。

(3) 从此可知, 碱性溶液中和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜表面的 OH 是最活泼的并容易消失; 因此, OH 含量的容易损失, 这也是长期不稳定的因素之一, 然而, 溶液中 OH 损失被误解为 pH-ISFET 本身长期不稳定的原因。

### 2.4 pH-ISFET 长期稳定性的实验结果

pH-ISFET 的主要敏感特性参数: 灵敏度, 相关系数, 滞后, 酸性区和碱性区之间的灵敏度差值及输出电压等用来综合地估计 pH-ISFET 的长期稳定性。通过不断地再调整氮化硅敏感膜表面上的羟基团和氨基团比例可使 pH-ISFET 的长期稳定性提高, 其实验结果列于表 4 内。

表 4

| 年/月                                                 |                          | 90.7    | 91.4    | 91.6    | 91.8    | 91.10   | 91.12   |
|-----------------------------------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 参数<br>760°C,<br>(SiCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ) | $S(\text{mV/pH})$        | 46.72   | 52.61   | 52.41   | 54.72   | 51.20   | 50.56   |
|                                                     | $R$                      | 0.99710 | 0.99997 | 1.00000 | 0.99999 | 0.99999 | 0.99999 |
|                                                     | $H(10^{-2})$             |         | 0.70    | 0.74    | 0.70    | 1.88    | 1.56    |
|                                                     | $\Delta S(\text{mV/pH})$ | 11.33   | 1.48    | 0.31    | 0.80    | 0.98    | 0.74    |
| 输出                                                  | pH = 4.003               | -15     | -1223   | -1314   | -1134   | -1193   | -1167   |
| 电压                                                  | pH = 6.86                | -183    | -1371   | -1464   | -1283   | -1341   | -1310   |
| (mV)                                                | pH = 9.18                | -258    | -1496   | -1586   | -1402   | -1457   | -1423   |
| 参数<br>825°C, SiH <sub>4</sub>                       | $S(\text{mV/pH})$        |         | 54.84   | 52.04   | 54.35   | 51.08   |         |
|                                                     | $R$                      |         | 0.99907 | 0.99998 | 0.99999 | 0.99976 |         |
|                                                     | $H(10^{-2})$             |         | 2.35    | 1.48    | 0.35    | 0.38    | over    |
|                                                     | $\Delta S(\text{mV/pH})$ |         | 7.68    | 0.94    | 0.45    | 3.84    |         |
| 输出                                                  | pH = 4.003               |         | 62.50   | -29.00  | 126.00  | 5.30    |         |
| 电压                                                  | pH = 6.86                |         | -84.80  | -179.50 | -30.00  | -140.75 | over    |
| (mV)                                                | pH = 9.18                |         | -202.70 | -298.50 | -156.00 | -255.50 |         |

表 4 表明:

(1) 为要获得长期稳定性, 关键问题是调整和控制  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜表面的羟基团与氨基团的比值。由于羟基团损失是不断发生的, 调整和控制技术也要经常使用, 应当指出调整是有规律性的。

(2) pH-ISFET 的长期稳定性与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜的沉积条件有关, 它不仅需要合适的, 较高的沉积温度, 而且也需要合适的沉积化学反应系统, 例如:  $\text{NH}_3 + \text{SiCl}_4\text{H}_2$  系统, 特别是输出电压与敏感膜沉积条件关系更大。

(3) 从我们实验结果看, 不管敏感膜沉积条件如何, 输出电压变化都比较明显, 因此输出电压变化应作为判断 pH-ISFET 长期稳定性的重要判据。

### 3 结 论

我们可以解释下列三个关于 pH-ISFET 的不稳定的原因:

(一)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  敏感膜表面停留的羟基活性基团容易丢失是 pH-ISFET 传感器的不稳定的主要原因之一。

(二) 标准配制缓冲溶液本身的 pH 值随着测量过程和时间的进行而变化, 这就助长了其不稳定性, 但这被误解为 pH-ISFET 本身长期不稳定的原因。

(三) 在 pH-ISFET 的制作过程中, 选择了不合适的沉积条件, 尤其是化学反应系统的选择, 是 pH-ISFET 传感器不稳定的另一个重要原因。

实践证明, 我们的再调整和控制羟基团对氨基团的比值, 以提高稳定特性的技术是有效的。

## 参 考 文 献

- [1] 陈克铭等, 半导体学报, 1992, 12(12): 721.  
[2] T. W. Hickmott, J. Appl. Phys., 1980, 51:4269.  
[3] David L. Harame *et al.*, IEEE, Electron Device, 1987, ED-34(8): 1700.

## Improvement of Structural Instability of Ion-Sensitive Field-Effect Transistor (ISFET)

Chen Keming, Li Guohua, Chen Langxing and Zhu Yan

(National Laboratory of Transducer Technology, Institute of Semiconductors,  
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

**Abstract** Three causes involved in the instability of ISFET are proposed in this study.

First, it is ascertained by us that hydroxyl group resident at the surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film or in the buffer solution is most active, and subject to gain or loss of electrons. This is one of the main causes for ISFET structural instability.

Secondly, the stability of pH-Sensitive FET varies with the deposition conditions in the fabrication process of ISFET. This proves to be another cause of ISFET instability.

Thirdly, the pH of the measured solution varies with the measuring process and time, contributing to the instability, but is not a cause of instability of pH-ISFET itself.

We utilized the techniques of readjusting and controlling the ratio of hydroxyl groups to amine groups to enhance the stability of ISFET.

Our techniques to improve stability characteristics are proved to be effective in practice.

**PACC:** 0670, 4630L, 4388