

ПРОЕКТУВАННЯ І МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРІВ

SENSORS DESIGN AND MATHEMATICAL MODELING

УДК 621.315.592

РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ІОНОСЕЛЕКТИВНИХ ПОЛЬОВИХ ТРАНЗИСТОРІВ: ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ

*С. В. Лозовий, О. Л. Кукла, О. С. Павлюченко, Ю. В. Голтвянський, М. М. Прищеп*¹

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
03028, Київ-28, просп. Науки, 41, тел./факс 38 (044) 525-54-78, kukla@isp.kiev.ua
¹НТУУ «КПІ», Радіотехнічний факультет
03056, Україна, м. Київ, вул. Політехнічна 12, тел. 38 (044) 241-86-87

ROZRAKHUNOK ELEKTROFIZYCHNYKH PARAMETRYV IONOSELEKTYVNYKH POLYOVYKH TRANZYSTORIV: TEORETYCHNI TA PRAKTYCHNI ASPEKTY

S. V. Lozoviy, O. L. Kukla, O. S. Pavluchenko, Yu. V. Goltvianskyi, M. M. Prischepa

Анотація. Розрахунок електрофізичних параметрів іоноселективних польових транзисторів: теоретичні та практичні аспекти. Лозовий С.В., Кукла О.Л., Павлюченко О.С., Голтвянський Ю.В., Прищеп М.М.

Наведено аналітичний розрахунок порогової напруги p -каналних кремнієвих ІСПТ в системі електроліт – діелектрик – напівпровідник, виходячи із заданих технологічних умов їх виготовлення, та проведено порівняння отриманих даних з результатами експериментальних вимірювань за вольт-амперними характеристиками виготовлених зразків. Показано узгодженість теоретичного розрахунку з результатами експериментального дослідження характеристик біля 100 зразків ІСПТ, що були виготовлені з дотриманням необхідних технологічних умов.

Ключові слова: іон-селективний польовий транзистор, диференційна пара ІСПТ, порогова напруга, перехідна вольт-амперна характеристика

CALCULATION OF ELECTRO-PHYSICAL PARAMETERS OF ION-SELECTIVE FIELD EFFECT TRANSISTORS: THEORETICAL AND PRACTICAL ASPECTS

S. V. Lozoviy, O. L. Kukla, O. S. Pavluchenko, Yu. V. Goltvianskyi, M. M. Prischepa.

Abstract. An analytical approach of p -channel silicon ISFET threshold voltage calculation for electrolyte-dielectric-semiconductor system is shown as a function of specified technological conditions of their production and compared with experimental results obtained from measured current-voltage transition characteristics. It is concluded that analytical result stays in agreement with experimentally

calculated threshold voltages for about 100 samples of ISFET electrodes produced in compliance with required technological process parameters.

Keywords: ion-selective field-effect transistor, differential pair of ISFET, threshold voltage, transition current-voltage characteristic

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

С. В. Лозовой, А. Л. Кукла, А. С. Павлюченко, Ю. В. Голтвянский, М. М. Прищепка

Аннотация. Приведен аналитический расчет порогового напряжения p -канальных кремниевых ИСПТ в системе электролит – диэлектрик - полупроводник, исходя из заданных технологических условий их изготовления, и проведено сравнение полученных данных с результатами экспериментальных измерений по вольт-амперным характеристикам изготовленных образцов. Показана согласованность теоретического расчета с результатами экспериментального исследования характеристик около 100 образцов ИСПТ, изготовленных с соблюдением необходимых технологических условий.

Ключевые слова: ионоселективный полевой транзистор, дифференциальная пара ИСПТ, пороговое напряжение, переходная вольт-амперная характеристика

Вступ

З часів винайдення Бергвельдом іонної чутливості структури електроліт – діелектрик - кремній [1] потенціометричні елементи на основі іон-селективних польових транзисторів (ІСПТ) на протязі довгого часу залишаються важливим класом сенсорних іон-чутливих перетворювачів. Особливо перспективними вони є для створення мультисенсорних систем хімічного та біологічного аналізу, оскільки разом з високою чутливістю та швидкістю для них характерні мініатюрність, сумісність зі стандартними мікроелектронними технологіями та придатність для серійного виробництва. Функціонування ІСПТ, як сенсорного елемента, засновано на вимірюванні струму каналу польового транзистора при зміні концентрації певних іонів в розчині [2]. Для надання хімічної чутливості до певної речовини на діелектрик транзистора наноситься хімічно або біологічно селективна мембрана.

В той же час для усіх розроблених варіантів ІСПТ існує цілий ряд конструктивних і технологічних недоліків, що суттєво обмежує строк їх дії та області практичного використання. Для ІСПТ дуже важливим є забезпечення щільної герметичної ізоляції всіх електричних контактів, підкладки та бокових сторін кри-

сталу від впливу електроліту. Потрібно також формування якісного діелектричного шару, що безпосередньо впливає на характеристики транзистора (величину порогової напруги та тимчасову стабільність). Для побудови багатоелементних ІСПТ масивів важливо забезпечити відсутність паразитних струмів витoku між сусідніми транзисторами, що досягається використанням спеціальних технологічних прийомів [3]. Враховуючи вказані положення, нами було розроблено та виготовлено нову серію рН-чутливих p -канальних кремнієвих польових транзисторів з подвійним діелектричним шаром із оксиду і нітриду кремнію, розрахованих на побудову інтегральних сенсорних масивів [4]. Розроблені сенсори були випробувані для екологічного моніторингу [5, 6], контролю якості продуктів харчування [7], та біомедичних застосувань [8, 9].

При проектуванні та вдосконаленні електронних схем вторинних перетворювачів та відповідних програм керування, необхідно визначити реальний діапазон величин порогової напруги ІСПТ та коефіцієнту підсилення за параметрами технологічного процесу їх виготовлення. Вказані характеристики є одними з основних технічних параметрів транзистору. Так, при функціонуванні перетворювача

важливим є розкид цих параметрів для різних транзисторних кристалів. При значних відхиленнях порогової напруги, що можуть бути пов'язані з нерівномірним легуванням підкладки та варіацією вбудованого в діелектрик заряду, величина початкового струму кожного ІСПТ при фіксованій керуючій напрузі буде коливатися, тому спостерігатиметься значний розкид робочих точок на вольт-амперній характеристиці (ВАХ) [3].

Таким чином, метою даної роботи був теоретичний розрахунок порогової напруги та інших характеристик ІСПТ на основі електрофізичних параметрів структури електроліт – діелектрик – напівпровідник та із врахуванням параметрів технологічного процесу їх виготовлення, а також порівняння отриманих даних з реальними експериментальними значеннями для вже виготовлених зразків ІСПТ.

Топологія, конструкція та параметри виготовлених ІСПТ- елементів

Розроблена топологія [10] передбачає розміщення двох ідентичних p -каналних транзисторів на одному кристалі загальною площею 8×8 мм. Схематичне зображення топології диференційного сенсору показано на рис.1. p^+ -дифузійні шини з контактами до стоку і витоків кожного з транзисторів виведені на край кристалу. Для усунення можливості утворення паразитного каналу провідності між p^+ -областями двох транзисторів, кристал містить захисну роздільну n^+ -область шириною 50 мкм з контактом до n -підкладки. Зигзагоподібна геометрія затворної області транзистора з відношенням довжини каналу до його ширини, рівним 100 , забезпечувала достатній рівень крутизни перехідної характеристики (рис.1,в).

Загальної топологічною особливістю розробленої конструкції ІСПТ, що орієнтована на роботу в біохімічних лабораторіях, є необхідність забезпечення вільного доступу до їх поверхні для нанесення біомембран. Тому для таких елементів було використане рознесення областей затворів та металевих контактних площин на різні частини кристалу, що забезпечувало, з одного боку, зручність доступу до активних областей транзисторів, з другого –

надійність ізоляції електричних контактів від розчину. Транзисторний кристал монтувався на відповідній друкованій платі, за допомогою ультразвукової сварки до нього робилося електричне з'єднання, після чого області контактів герметизувалися. Отриманий електрод (рис.1,г) встановлювався в спеціально виготовленій вимірювальній комірці з досліджуваною рідиною.

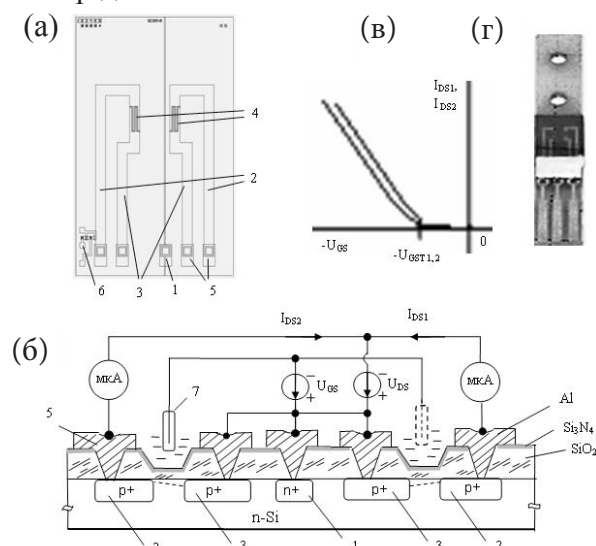


Рис.1. (а) Топологія транзисторного кристалу: 1 – контакт до n -підкладки, 2, 3 – p^+ - дифузійні шини від областей стоків та витоків, відповідно, кожного із транзисторів, 4 – області затворів, 5 – алюмінієві контактні площини до транзисторних виводів, 6 – два тестових МОН-транзистори з металевими затворами, 7 – електрод порівняння, (б) переріз кремнієвої структури з диференційною парою ІСПТ та схема їх електричного підключення, (в) перехідні вольт-амперні характеристики транзисторів, (г) зовнішній вигляд зібраного ІСПТ електроду.

Для спрощення електричного контролю виготовлених електродів до конструкції кристалу були введені додаткові тестові елементи, що являють собою МОН-транзистори, аналогічні за структурою сенсорним елементам, але з металевим затвором (див. рис.1,а). Наявність цих елементів дозволяє простим тестовим зондом вимірювати пробивні напруги p - n переходів для всіх елементів, оцінювати порогові напруги активних транзисторів з тонким діелектричним шаром, паразитних з товстим окислом, та струми витікання транзисторів

без необхідності забезпечувати контакт кристалу з електролітом.

Для виготовлених польових транзисторів були отримані наступні електрофізичні параметри [4, 10]: пробивна напруга $p-n$ переходів біля 50 В, гранична напруга (відкривання) для активних транзисторів біля -1.5 В, гранична напруга для паразитних транзисторів порядку -15 В, струм витоку через затворний діелектрик на рівні 10^{-12} А, питома крутість перехідної характеристики 700-800 мкА/В², рН-чутливість 45-50 мВ/рН.

Розрахунок порогової напруги ІСПТ

Порогову напругу p -канального іоноселективного польового транзистора з n - підкладкою розраховуємо, взявши за основу методику, що описана в роботі [11] для МДН транзисторів:

$$U_{GST.MOS} = \frac{\Phi_M - \Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_d + Q_{SS}}{C_d} - \frac{Q_B}{C_d} + \Phi_B, \quad (1)$$

де $(\Phi_M - \Phi_{Si})$ - різниця між роботами виходу електрону з металу затвору Φ_M та кремнієвої підкладки Φ_{Si} , C_d - питома ємність підзатворного діелектрика, Q_d - густина заряду в діелектрику, Q_{SS} - густина заряду поверхневих станів на межі поділу діелектрика та напівпровідника, Q_B - густина заряду збідненого шару в області просторового заряду напівпровідника, Φ_B - поверхневий потенціал напівпровідника в стані інверсії провідності.

Таким чином, величина порогової напруги ІСПТ залежить від наступних факторів:

- густини вбудованого заряду в діелектрик Q_d , яка залежить головним чином від способів очищення поверхні кремнію перед процесом утворення діелектричного шару; для кремнієвої системи цей заряд завжди позитивний;
- густини зарядів поверхневих станів Q_{SS} на межі поділу напівпровідник-діелектрик, яка залежить від типу діелектрику та орієнтації кремнієвої підкладки;
- концентрації легуючої домішки в кремнії, яка, в свою чергу, впливає на густину просторового заряду збідненої області Q_B та величину потенціалу Φ_B (через потенціал Фермі);

- товщини шару затворного діелектрику d (через його ємність C_d);
- характеристик електроду порівняння та електроліту (при роботі в розчинах).

При контактуванні затвору транзистора з розчином напруга затвор-стік (U_{GS}) прикладається до ІСПТ через електроліт за допомогою електроду порівняння (ЕП), тому вираз для порогової напруги набуває вигляду [1, 2]:

$$U_{GST.ISFET} = \left[(E_{ref} - \psi + \chi_{sol} + \Delta\phi) - \frac{\Phi_{Si}}{q} \right] - \frac{Q_d + Q_{SS}}{C_d} - \frac{Q_B}{C_d} + \Phi_B = \frac{\Phi_{sol} - \Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_d + Q_{SS} + Q_B}{C_d} + \Phi_B, \quad (2)$$

де за допомогою виразу

$$\Phi_{sol} = q(E_{ref} - \psi + \chi_{sol} + \Delta\phi) \quad (3)$$

позначено роботу виходу електрону з розчину, а різниця $(\Phi_{sol} - \Phi_{Si})$ між роботами виходу розчину та кремнієвої підкладки для ІСПТ замінює собою, по аналогії до виразу (1), відповідну різницю робіт для МДН транзистора.

Складовими частинами цієї роботи виступають наступні параметри:

χ_{sol} - дипольний потенціал розчину, який має постійну величину біля 0.05 В і не залежить від величини рН розчину, $\Delta\phi \approx 0.003$ В - дифузійний потенціал між електролітом та електродом порівняння, $E_{ref} = 4.66$ В - потенціал електроду порівняння, який дорівнює $E_{ref} = E_{Ag/AgCl}^{H_2} + E_{abs}^{H_2}$, де $E_{abs}^{H_2} = 4.44$ В - абсолютний потенціал водневого електроду (за нормальних умов) [12], $E_{Ag/AgCl}^{H_2} \approx 0.22$ В - потенціал хлор-срібного електроду відносно водневого [13], в залежності від типу внутрішнього електроліту та коливань температури ± 2 °С навколо 23 °С він може змінюватися в межах від 0.19 до 0.29 В [14], ψ - інтерфейсний потенціал на межі поділу діелектрик - електроліт, обумовлений зарядами, акумульованими на поверхневих центрах діелектрика - він єдиний, який є чутливим до величини рН. Залежність цього потенціалу від рН визначена Ван Халом та Ейкелем [15] за наступною формулою:

$$\frac{d\psi}{dpH} = -2.3 \frac{k \cdot T}{q} \cdot \alpha, \quad (4)$$

де α - параметр, що характеризує буферну ємність поверхні діелектрика. Цими ж авторами показано, що для нітриду кремнію цей потенціал змінюється приблизно в межах від 0.25 до -0.25 В у діапазоні рН 4-12. При цьому необхідно відмітити, що існує така величина рН = рН_{pzc}, при якій поверхневий заряд діелектрика буде дорівнювати нулю (тоді $\psi=0$). Відомо, що для Si₃N₄ за нормальних умов в залежності від відношення густини силанольних та амінних поверхневих центрів, рН_{pzc} змінюється в межах від 3.0 до 5.8 [15,16]. Це означає, наприклад, що для розчинів з показником рН, більшим за 5.8, акумульований на поверхневих центрах заряд буде негативним; цей факт буде використано надалі.

При подальших розрахунках покладемо значення показника рН рівним 7.0 і вирахуємо за лінійною апроксимацією залежності $\psi(pH)$ згідно (4) величину потенціалу ψ , який буде дорівнювати близько -80 мВ (для $\alpha = 0.7$ та рН_{pzc} = 5.2). Відмітимо, що останні параметри обрано за умови узгодження із значеннями рН-чутливості для досліджуваних ІСПТ, яка дорівнювала 45-50 мВ/рН.

Для розрахунку порогової напруги були використані наступні дані технологічного процесу виробництва сенсорів [3]:

- концентрація донорів у підкладці, $N = 10^{21} \text{ м}^{-3}$;
- товщина поверхневого шару діелектрика Si₃N₄, $d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 70 \text{ нм}$;
- відносна діелектрична проникливість нітриду кремнію, $\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7$;
- товщина внутрішнього шару діелектрику SiO₂, $d_{\text{SiO}_2} = 30 \text{ нм}$;
- відносна діелектрична проникливість двоокису кремнію, $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 4$;
- густина поверхневих станів для кристалграфічної орієнтації кремнію (100), $N_{\text{ss}} = 9 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$;
- концентрація вільних носіїв у власному напівпровіднику, $n_i = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$;
- температура середовища, $T = 297 \text{ }^\circ\text{К}$.

Приводимо розрахунки параметрів ІСПТ. Використовуємо наближення сильної інверсії при утворенні інверсійного р-каналу, за яким вважається, що поверхневий потенціал Φ_B має удвічі перевищувати потенціал Фермі ϕ_F в об'ємі напівпровідника. Розраховуємо

його за наступною формулою [17]:

$$\Phi_B = 2\phi_F = -2kT/q \ln(N/n_i) = -0.574 \text{ В}, \quad (5)$$

де k - стала Больцмана. Відмітимо, що енергетичні зони на поверхні напівпровідника при цьому вигинаються догори, тому цей потенціал має від'ємний знак. Звідси знаходимо потенціал Фермі $\phi_F = -0.287 \text{ В}$.

Полярність заряду збідненого шару Q_B визначається типом провідності напівпровідника та є позитивною для n-типу. Відповідно, для утримання цього заряду у збідненому шарі на затвор потрібно подати напругу U_B протилежного знаку, яка визначається як:

$$U_B = -Q_B/C_d = -0.276 \text{ В}, \quad (6)$$

де величина заряду Q_B на одиницю площі розраховувалася за формулою $Q_B = (2 \epsilon_0 \epsilon_{\text{Si}} q N \cdot |\Phi_B|)^{0.5}$ та складала $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/м}^2$. Питома ємність двошарового діелектрика SiO₂/Si₃N₄ дорівнювала:

$$C_d = \frac{C_{\text{SiO}_2} \cdot C_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{C_{\text{SiO}_2} + C_{\text{Si}_3\text{N}_4}} = 5.057 \cdot 10^{-4} \text{ (Ф/м}^2\text{)},$$

врахувавши величини питомих ємностей для кожного діелектричного шару:

$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{\text{SiO}_2}}{d_{\text{SiO}_2}} \text{ та } C_{\text{Si}_3\text{N}_4} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{d_{\text{Si}_3\text{N}_4}}.$$

Вирахувавши густина заряду поверхневих станів $Q_{\text{ss}} = q \cdot N_{\text{ss}} = 1.44 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/м}^2$, знайдемо величину напруги на затворі, що нейтралізує цей заряд:

$$U_{\text{ss}} = -Q_{\text{ss}}/C_d = -0.285 \text{ В}. \quad (7)$$

Врахувавши, що для використаної кремнієвої технологічної виробничої лінії густина вбудованих позитивних зарядів вважається відомою та рівною $Q_d \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/м}^2$, знайдемо напругу, яка б компенсувала такі заряди в діелектрику:

$$U_d = -Q_d/C_d = -0.79 \text{ В}. \quad (8)$$

Різницю робіт виходу $(\Phi_{\text{sol}} - \Phi_{\text{Si}}) = q \cdot \phi_{\text{sol-Si}}$ електронів до рівня вакууму з кремнієвої підкладки та з розчину електроліту (в якій за до-

помогою параметру φ_{sol-Si} позначено відповідну різницю потенціалів виходу) проілюстровано на енергетичній діаграмі для випадку відсутності прикладеної до структури зовнішньої напруги (рис.2).

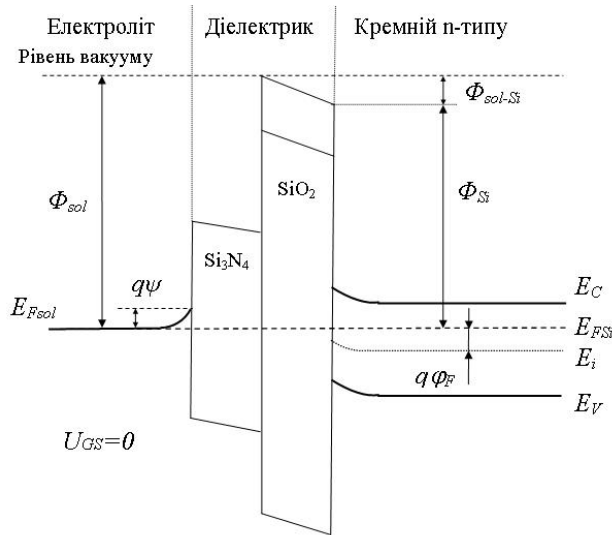


Рис.2. Зонна діаграма структури електроліт – діелектрик - напівпровідник *n*-типу при відсутності затворної напруги ($U_{GS}=0$) при значенні рН = 7.0 буферного розчину.

Знайдемо потенціал виходу електронів з кремнію, φ_{Si} :

$$\varphi_{Si} = \Phi_{Si}/q = E_{CSi}/q + \varphi_g/2 - \varphi_F = 4.15 + 1.1/2 - 0.287 = 4.41 \text{ В},$$

де $\varphi_g = E_g/q$ – потенціал, що відповідає енергії забороненої зони для кремнію ($E_g = 1.1 \text{ eV}$) та E_{CSi} – електронна спорідненість напівпровідника (рівна 4.15 eV для кремнію [17]).

Потенціал виходу електронів з розчину електроліту $\varphi_{sol} = \Phi_{sol}/q$ визначимо за формулою (3), де вже були наведені значення усіх складових:

$$\varphi_{sol} = E_{ref} - \psi + \chi_{Sol} + \Delta\varphi = 4.79 \text{ В}.$$

Таким чином, різниця потенціалів φ_{sol-Si} виходу з кремнію та розчину електроліту (див. рис.2), дорівнює:

$$\varphi_{sol-Si} = \varphi_{sol} - \varphi_{Si} = 0.38 \text{ В}. \quad (9)$$

Нарешті, знаходимо порогову напругу *p*-канального ІСПТ за виразом (2), підставляючи значення знайдених параметрів із формул (5)-(9):

$$U_{GSTISFET} = \varphi_{sol-Si} - (Q_d + Q_{SS} + Q_B)/C_d + \Phi_B = \varphi_{sol-Si} + (U_d + U_{ss} + U_B) + \Phi_B = -1.56 \text{ В}. \quad (10)$$

Отримане розрахункове значення порогової напруги (при показнику рН=7.0) є близьким до типових експериментальних значень досліджених зразків ІСПТ (див. розділ “Експериментальні результати”).

Оптимізація параметрів ІСПТ- елементів

Описана конструкція ІСПТ сенсорів розроблена та виготовлена в результаті пошуку оптимальних параметрів, що задовольняють як практичні потреби (надійність при використанні у розчинах електролітів та простота нанесення на транзистори чутливих мембран), так і технологічні (сумісність зі стандартними операціями кремнієвої МДН-технології).

Розглянемо вираз для струму в каналі польового транзистора, який можна розглядати як функцію вторинного перетворення ІСПТ як МДН транзистора, що працює у режимі насичення [11]:

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu C_d \frac{W}{L} (U_{GS} - U_{GST})^2, \quad (11)$$

де U_{GS} – напруга затвор-витік, U_{GST} – порогова напруга транзистору, μ – рухливість носіїв у каналі, W та L – ширина та довжина активної області каналу, відповідно. Відмітимо, що множник $k = \mu \cdot C_d \cdot W/2L$ у цьому виразі характеризує питому крутість перехідної характеристики транзистору.

Для більшості практичних застосувань важливо знижувати порогову напругу транзисторів та збільшувати крутість перехідної характеристики, для цього слід:

- Використовувати *n*-канальні транзистори, оскільки рухливість електронів приблизно в три рази вища за рухливість дірок ($\mu_p = 200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$);
- Використовувати широкий канал, щоб мати велике значення W/L , ускладнюючи тим самим форму затворної області;
- Збільшувати ємність підзатворного діелектрику $C_d = \epsilon\epsilon_0/d$, використовуючи тонший діелектрик з більшим значенням відносної діелектричної проникності.

Однак, при розробці ІСПТ- кристалів було вжито ряд компромісних заходів, по-яв'язаних з тим, що розроблювані ІСПТ планувалося використовувати як елементи інтегральних сенсорних масивів, де важливим є надійна електрична ізоляція сусідніх елементів один від одного. Тому були використані *p*-канальні польові транзистори, оскільки внаслідок наявності в окислі певного позитивного заряду, що виникає в процесі термічного окиснення кремнію і розташований поблизу межі розділу з кремнієм [18], саме в таких транзисторах не може утворюватися інверсійний вбудований канал провідності під діелектриком як активної, так і пасивної областей, а тому немає необхідності у додаткових технологічних операціях ізоляції кожного транзистору на кристалі [3, 11]. Крім того, при прикладанні від'ємної робочої напруги до затвору через розчин електроліту виникає анодна поляризація діелектрика, при якій його поверхня лише додатково окислюється, і таким чином не відбувається її деградація, як у випадку *n*-канальних ІСПТ [3, 19]. В той же час для збільшення крутості перехідної характеристики затворну область було виконано зигзагоподібної форми з відношенням $W/L=100$ при довжині каналу 40 мкм, що забезпечувало достатньо високий коефіцієнт підсилення.

Матеріал та конфігурація затворного діелектрику обиралися з точки зору стабільності характеристик транзисторних структур, високої рН-чутливості, хімічної стійкості у розчинах електролітів, сумісності зі стандартним МДН технологічним процесом. Цим якостям відповідає двошарова структура із оксиду та нітриду кремнію $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ [3, 4]. Використання переваг кожного з цих діелектриків, а саме, малої густини поверхневих електронних станів в оксиді та високої рН-чутливості й хімічної стійкості нітриду кремнію [17] дозволяє отримати необхідну якість затворного шару.

Товщину затворного діелектрика необхідно було вибрати, враховуючи компроміс між бажаним зменшенням порогової напруги ІСПТ до 1.5-2 В, з однієї сторони, та збільшенням напруги пробою діелектрику до 50-60 В, з іншої, при достатньому рівні крутості ВАХ. Відомо, що напруженість пробивного поля для SiO_2 за різних методів нанесення складає

близько $(0.7...1) \cdot 10^7 \text{ В} \times \text{см}^{-1}$ [17, 20], а для нітриду кремнію ця величина дорівнює $(0.5...0.8) \cdot 10^7 \text{ В} \times \text{см}^{-1}$ [17, 21]. При розрахунку напруги пробою двохшарового діелектрика слід враховувати, що внаслідок різної діелектричної проникливості оксиду та нітриду кремнію ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 4$, $\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7$) при прикладанні до структури зовнішньої напруги, електричне поле на границі $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ має стрибок і в оксиді воно буде більше у $\frac{\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{\epsilon_{\text{SiO}_2}} = 1.75$ разів.

Тому при розрахунку напруги пробою двохшарового діелектрика слід взяти за відлікове саме електричне поле у оксиді. Тоді напругу пробою можна визначити, як $U_{\text{проб}} = E_{\text{пробSiO}_2} d_{\text{еквSiO}_2}$, де $d_{\text{еквSiO}_2}$ - товщина еквівалентного одношарового діелектрика із оксиду кремнію, остання визначається за наступним виразом:

$$d_{\text{еквSiO}_2} = d_{\text{SiO}_2} + \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4}} d_{\text{Si}_3\text{N}_4} \quad (12)$$

Поклавши значення $E_{\text{пробSiO}_2} = 0.8 \cdot 10^7 \text{ В} \times \text{см}^{-1}$, для отримання напруги пробою як мінімум 50 В еквівалентна товщина діелектрика повинна бути не менше 62 нм. Врахуємо, що нами була запропонована загальна товщина шарів 100 нм, із них 30 нм SiO_2 та 70 нм Si_3N_4 . Тоді перерахувавши напругу пробою для знайденого згідно (12) параметру $d_{\text{еквSiO}_2} = 70$ нм, отримуємо $U_{\text{проб}} \approx 56$ В, що задовольняє поставленим вище вимогам.

Вказані обмеження при розробці ІСПТ електродів можна зобразити за допомогою діаграми на рис.3. Залежність порогової напруги від товщини діелектрика розраховувалась за допомогою формули (10), де товщина входить у вираз для ємності, а крутість перехідної характеристики розраховувалась за формулою

$$k = \mu \frac{W}{2L} \epsilon_{\text{SiO}_2} \epsilon_0 / d_{\text{еквSiO}_2} \quad \text{згідно з виразом (11).}$$

Як видно з малюнка, за обраної еквівалентної товщини діелектрика 70 нм порогова напруга ІСПТ складає близько 1.6 В, а питома крутість перехідної характеристики становить біля 700 мкА/В².

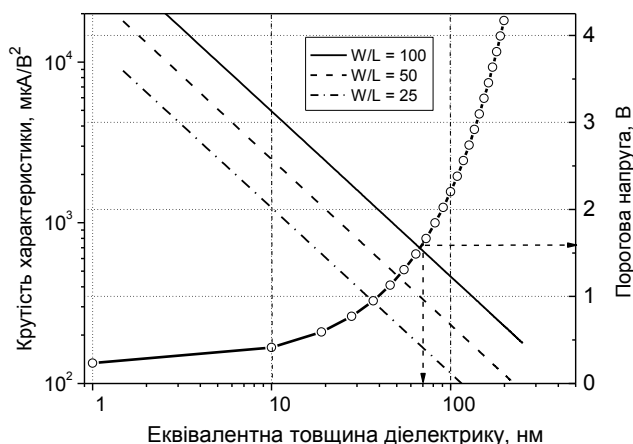


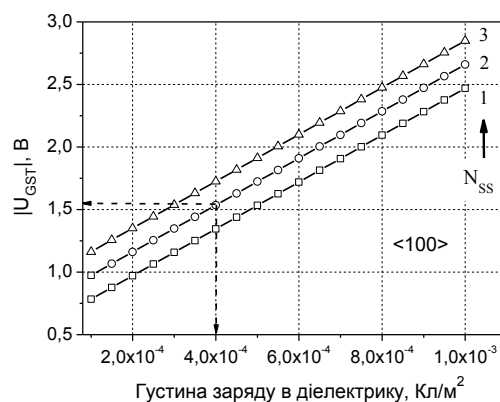
Рис.3. Розрахункові залежності крутості перехідної характеристики ІСПТ при різних значеннях параметра W/L (суцільна та штрихові криві) та порогової напруги (крива, позначена символами -o-) від еквівалентної товщини затворного діелектрика.

Вплив на порогову напругу параметрів напівпровідника та діелектрика

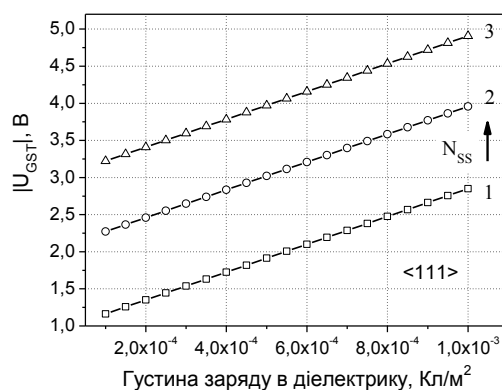
Зрозуміло, що в залежності від вихідних параметрів напівпровідника та діелектрика, а також виробничих умов кремнієвого циклу при виготовленні ІСПТ, які безпосередньо впливають на величину вбудованих в структуру зарядів, кінцеве значення отримуваної порогової напруги теж може значно коливатися. Тому доцільно розглянути вплив деяких основних параметрів ІСПТ структури на формування величини U_{GST}

Вплив величини заряду, вбудованого в діелектрик Q_d та заряду поверхневих електронних станів $Q_{ss} = q \cdot N_{ss}$ на величину порогової напруги для двох кристалографічних орієнтацій кремнієвої підкладки $\langle 100 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$, що використовувались для виробництва ІСПТ, змодельовано на рис.4. Як можна бачити, зміна заряду в діелектрику на порядок веде до відповідної зміни порогової напруги майже на 2 В. Діапазони змін величин Q_d і N_{ss} було обрано, виходячи із можливостей варіювання параметрів технологічного процесу та конкретного технологічного маршруту при виготовленні кристалів. Відмітимо, що вказані параметри значною мірою визначаються також умовами виробничого процесу, а саме, якістю технологічних операцій з кремнієвими пластинами, досконалістю обладнання, хімічною чистотою реагентів, чистотою виробничих приміщень,

тощо. Крім того, в залежності від обраного режиму обробки пластин (температури та режиму відпалу) може значно коливатися величина заряду поверхневих станів на границі Si/SiO_2 , що теж буде відбиватися на кінцевій величині порогової напруги. Наприклад, використання певного типу відпалу може зменшити густину заряду поверхневих станів на порядок. При цьому, як видно з рис.4,а, для кремнієвої підкладки $\langle 100 \rangle$ зміна порогової напруги досить незначна, в той же час для кремнієвої підкладки $\langle 111 \rangle$ (див. рис.4,б) така зміна буде вже значно суттєвіша, що пов'язано зі значно більшою вихідною густиною поверхневих станів саме для цієї орієнтації підкладки.



(а)



(б)

Рис.4. Розрахована згідно формули (10) залежність порогової напруги від густини заряду в діелектрику Q_d при різних значеннях густини поверхневих станів N_{ss} для кристалографічної орієнтації підкладки $\langle 100 \rangle$ (а): 1 - $3 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (мінімальна густина), 2 - $9 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (типова), 3 - $1.5 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (максимальна), та орієнтації підкладки $\langle 111 \rangle$ (б): 1 - $1.5 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (мінімальна), 2 - $5 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (типова), 3 - $8 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (максимальна)

На рис.5 приведено модельну криву залежності величини порогової напруги ІСПТ при зміні концентрації легуючої домішки (донорів в нашому випадку) у підкладці. Як видно з формул (5) та (6), ця концентрація впливає на величину порогової напруги через заряд збідненого шару Q_B , а також значення поверхневого потенціалу напівпровідника за умови сильної інверсії Φ_B . Як можна бачити, при варіації рівня легування на два порядки порогова напруга змінюється нерівномірно, при легуванні вище за 10^{15} см^{-3} ця залежність помітно посилюється.

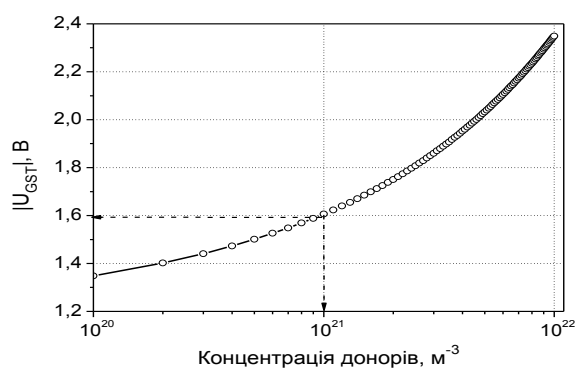


Рис.5. Залежність порогової напруги при зміні концентрації легуючої домішки (донорів) у підкладці.

Експериментальні результати

В даному розділі приводяться результати експериментального дослідження біля 100 зразків диференційних ІСПТ, що були виготовлені за описаною технологією та з дотриманням вище вказаних параметрів напівпровідника та діелектрика, а також проводиться їх порівняння з результатом теоретичного розрахунку порогової напруги ІСПТ (див. вище). Проведено вимірювання вольт-амперних і рН-чутливих характеристик зразків, та різниці значень рН-чутливості для обох каналів в широкому діапазоні рН. Як вимірювальні прилади використовувались стандартні мікроамперметр, вольтметр, рН-метр, а також портативний автоматизований ІСПТ-характеріограф, спеціально розроблений нами для прецизійного вимірювання ВАХ. Як тестові розчини використовувались стандартні буфери Hamilton DuraCal із значеннями рН 4.01, 7.00, 10.01 ± 0.01 , температура середовища підтримувалась на рівні $24 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рис.6 приведені типові перехідні вольт-амперні характеристики ІСПТ при трьох значеннях рН розчину, де вказана також область робочих струмів транзистора, обраних на квазілінійній частині характеристик. Згідно методики, викладеної у роботі [11], значення порогової напруги U_{GST} визначалось шляхом екстраполяції прямої $\sqrt{I_{DS}} = \sqrt{k} (U_{GS} - U_{GST})$ з нахилом \sqrt{k} до перетину з віссю напруг. Параметри прямої визначались апроксимацією початкової ділянки ВАХ як функції $\sqrt{I_{DS}} = f(U_{GS})$ згідно рівняння (11), де коефіцієнт k відповідає питомій крутості перехідної характеристики.

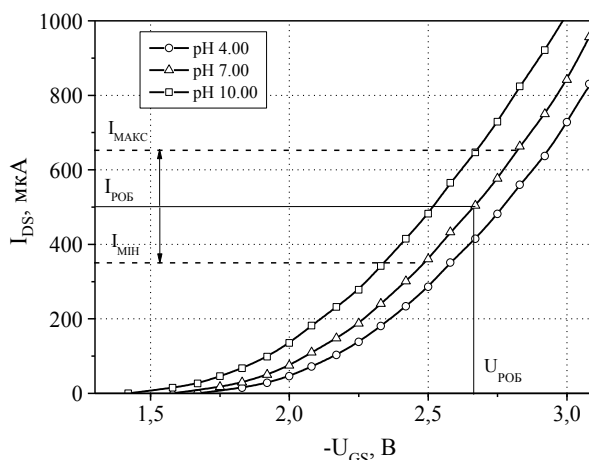


Рис.6. Перехідні вольт-амперні характеристики ІСПТ при різних значеннях рН буферного розчину; напруга стік-витік $U_{DS} = -5 \text{ В}$, робочий діапазон струмів $350 \dots 650 \text{ мкА}$, рН-чутливість за напругою у вказаній робочій точці складає $45 \dots 50 \text{ мВ/рН}$, за струмом - $40 \dots 45 \text{ мкА/рН}$.

За розрахованими таким способом значеннями U_{GST} побудована діаграма (рис.7), що показує розподіл кількості ІСПТ по значеннях порогової напруги, виміряної при рН = 7.0, а також густину цього розподілу (з інтервалом дискретизації 0.05 В). На цьому ж малюнку приведено також криву нормального розподілу Гауса, розраховану на основі значень математичного очікування та середньоквадратичного відхилення експериментальних значень U_{GST} . Як видно з діаграми, значення порогових напруг досліджених зразків лежать в межах $-1.5 \dots -1.8 \text{ В}$ із середнім значенням -1.64 В , яке є досить близьким до теоретично розрахованого значення -1.56 В згідно виразу (10).

Також можна відмітити, що отриманий експериментальний розподіл близький до нормального, що типово для розглядуваного технологічного процесу.

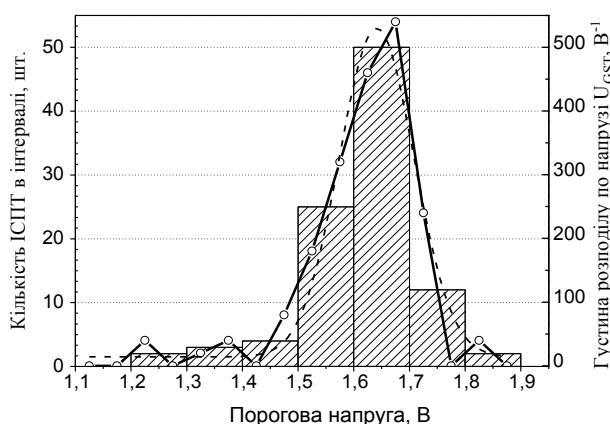


Рис.7. Розподіл кількості ІСПТ по експериментальних значеннях порогової напруги, вимірної при $\text{pH} = 7.0$ для 100 досліджених зразків ІСПТ, а також густина цього розподілу (з інтервалом дискретизації 0.05 В). Штриховою лінією показано апроксимацію розподілу функцією Гауса (з математичним очікуванням 1.64 В та середньоквадратичним відхиленням 0.137 В).

Особливістю схеми підключення кристалу диференційного ІСПТ (див. рис.1,б) для одночасного вимірювання струмів обох каналів є те, що керування напругою U_{GS} для них здійснюється нероздільно [10], а тому характеристики обох транзисторів, зокрема порогова напруга, мають бути ідентичними. За значного ж розкиду порогових напруг порушується симетричність каналів, що приведе до збільшення похибки вимірювань відгуків у диференційному режимі. На рис.8 показано типову калібрувальну криву (тобто залежність струму від величини pH) для одного з транзисторів диференційної пари (аналогічну криву для іншого транзистору не приведено через дуже близьке їх розташування). Виходячи з отриманих калібрувальних кривих, апроксимованих квадратичними функціями, побудовано характеристику їх відносної різниці $\delta I(\text{pH}) = (I_2(\text{pH}) - I_1(\text{pH}) / I_1(\text{pH})) \cdot 100\%$ у діапазоні pH 4-10 (рис.9), з якої можна визначити ступінь подібності їх pH -чутливих характеристик. Видно, що типова розбіжність струмів практично від-

сутня для малих значень pH , та має тенденцію поступового росту максимально до 0.6 % для великих pH .

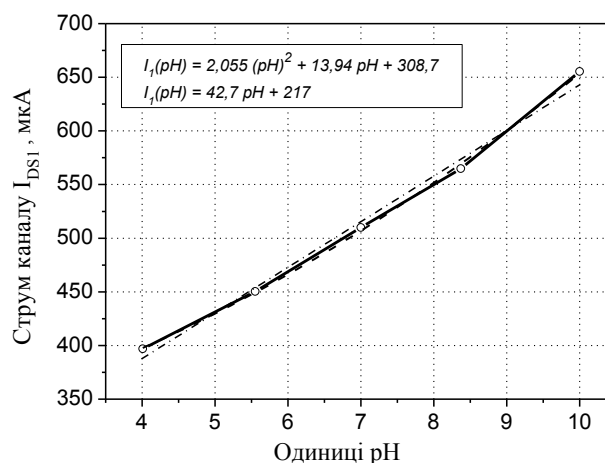


Рис.8. Типова залежність струму одного з транзисторів кристалу ІСПТ від величини pH разом з лінійною та квадратичною апроксимацією цієї залежності; для вимірювань використані стандартні буферні розчини pH 4.01, 5.55, 7.00, 8.37, 10.00 з похибкою ± 0.02 .

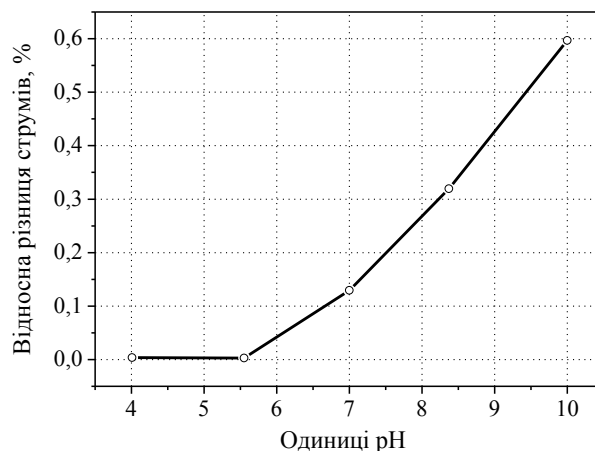


Рис.9. Відносна різниця струмів обох транзисторів на одному кристалі як функція величини pH .

Відмінність отриманих експериментальних значень порогової напруги від теоретично розрахованих можна пояснити не тільки можливими варіаціями фізико-технологічних параметрів ІСПТ структури, а й різними методами визначення порогової напруги. Так, експериментальні значення порогової напруги

ги, отримані апроксимацією перехідних вольт-амперних характеристик, включають залежність від геометричних параметрів транзистора (відношення W/L). З іншого боку, теоретичний розрахунок визначає порогову напругу як таку, що створює режим сильної інверсії в підзатворній області напівпровідникової структури, незалежно від її топології. Взагалі кажучи, неможливо було б очікувати точного збігу теоретично та практично отриманих значень порогової напруги, оскільки значення цілого ряду параметрів у приведеному теоретичному розрахунку можуть варіювати в досить значних межах (особливо це стосується густини вбудованого в діелектрик заряду Q_d). Однак за допомогою приведених вище модельних діаграм цілком можна оцінити вплив цих параметрів на порогову напругу та величину похибки такого розрахунку.

Висновки

Залежність порогової напруги ІСПТ від багатьох параметрів технологічного процесу при їх виготовленні ставить певні вимоги до схемотехніки та конструкцій вторинних вимірювальних перетворювачів. Крім того, для диференційного ІСПТ дуже важливою є максимальна симетрія характеристик перетворення для обох каналів, що може повністю або частково досягатися або шляхом окремого апаратного налаштування робочих точок транзисторів, або завдяки рівності порогових напруг, що, в свою чергу, потребує дуже якісного технологічного процесу.

В роботі виконано один з типових розрахунків порогової напруги та інших електричних параметрів іон-селективного польового транзистора, який може бути використано при проектуванні кристалу ІСПТ з узгоджувальними та підсилювальними каскадами, що дозволить знизити поріг шумів та передбачувати метрологічні характеристики сенсорного перетворювача. Показано в цілому узгодженість теоретичного розрахунку порогової напруги з результатами експериментального дослідження біля 100 зразків ІСПТ, що були виготовлені з дотриманням необхідних технологічних умов.

Список літератури

1. P. Bergveld. ISFET, Theory and Practice // IEEE Sensor Conference, Toronto, Canada, Oct. 2003, P. 1–26.
2. P. Bergveld. Thirty years of ISFETOLOGY – What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years // Sensors and Actuators, B. – 2003. – Vol.88. – P. 1–20.
3. А.Л. Кукла, А.С. Павлюченко, Ю.В. Голтвянський, Ю.М. Ширшов. Многоэлементные сенсорные массивы на основе интегральных кремниевых ионоселективных полевых транзисторов для систем химического мониторинга // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, Киев, Наукова думка, вып. 42. - 2007. - с. 72-79.
4. Кукла О.Л., Павлюченко О.С., Голтвянський Ю.В. та ін. Сенсорні масиви на основі диференційних ІСПТ-елементів для моніторингу токсичних речовин природного та штучного походження // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2008. – №2. – С. 58–68.
5. О.О. Солдаткін, О.С. Павлюченко, О.Л. Кукла, І.С. Кучеренко, В.М. Пешкова, В.М. Архипова, С.В. Дзядевич, О.П. Солдаткін, Г.В. Єльська. Використання ферментного мультибіосенсора при аналізі токсичності реальних водних зразків різного походження // Biopolymers and Cell. – 2009. - Vol.25. - No.3. - p. 204-209.
6. О.О. Солдаткін, О.С. Павлюченко, О.Л. Кукла, В.М. Архипова, С.В. Дзядевич. Розроблення процедури мультибіосенсорного визначення важких металів і пестицидів у доквіллі // Біотехнологія. – 2010. - т.3. - №2. - с.71-81.
7. В.М. Архипова, М.К. Шелякіна, О.Л. Кукла, О.А. Назаренко, А.А. Осипчук, Г.В. Єльська. Біосенсорний аналіз глікоалкалоїдів картоплі // Біотехнологія. – 2009. - т.2. - №3. - с. 64-73.
8. С.В. Марченко, О.А. Назаренко, О.Л. Кукла, О.С. Павлюченко, Е.К.

- Красюк, О.П. Солдаткін. Розробка креатинін-чутливого біосенсора для медичного застосування // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2009. - №.4. - с. 55-62.
9. Марченко С.В., Зінченко О.А., Кукла О.Л., Павлюченко О.С., Дзядевич С.В., Солдаткін О.П. Оптимізація біосенсорного визначення концентрації сечовини в сироватці крові людини // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2012. – Т.3 (9). - №1. – с. 53-61.
10. А.С. Павлюченко, А.Л. Кукла, Ю.В. Голтвянский. Применение ионоселективных полевых транзисторов для ферментного анализа токсичных примесей в водных растворах // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. - №3 (87). - с. 35-46.
11. Прищепя М.М., Погребняк В.П. Мікроелектроніка. В 3-х част. Ч.1. Елементи мікроелектроніки: Навч. посіб. / За ред. М.М. Прищепи. – К.: Вища шк., 2004. - 431 с.
12. V.K. Khanna. Advances in chemical sensors, biosensors and microsystems based on ion-sensitive field-effect transistor // Indian Journal of Pure & Applied Physics. - 2007. - Vol.45. - P. 345-353.
13. R.G. Bates, J.B. MacAskill. Standard Potential of the Silver-Silver Chloride Electrode // Pure & Applied Chem.– 1978. – Vol.50. – P. 1701–1706.
14. D.T. Sawyer, A.J. Sobkowiak, J. Roberts Jr. Electrochemistry for Chemists, Second Edition // John Wiley & Sons. – New York. – 1995. – 541 p.
15. R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld. A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters // Sensors and Actuators B. – 1995. – Vol.24-25. – P. 201–205.
16. Poghossian A.A. Determination of the pH_{pzc} of insulators surface from capacitance-voltage characteristics of MIS and EIS structures // Sensors and Actuators, B. - 1997. - Vol.44. - No.1-3. - P. 551-553.
17. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. - М.: Мир, 1984. – Т.1. – 455 с.
18. Deal B.E. Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon // IEEE Trans. Electron Devices. – 1980. – ED-27. - P. 606.
19. Wen-Yaw Chung, Febus Reidj G. Cruz, Chung-Huang Yang, Fu-Shun He et al. CMOS Readout Circuit Developments for Ion Sensitive Field Effect Transistor Based Sensor Applications // Solid State Circuits Technologies, Book edited by: Jacobus W. Swart. – 2010. – P. 426-430.
20. R.M. Cohen, R.J. Huber, J. Janata, Jr. R.W. Ure, S.D. Moss. A study of insulator materials used in ISFET gates // Thin Solid Films. – 1978. – Vol. 53. – P. 169-173.
21. T.P. Ma. Making Silicon Nitride Film a Viable Gate Dielectric // IEEE transactions on electron devices. – 1998. – Vol.45. - No.3. – P. 680-690.