

УДК [681.586.72: 621.382.3]–022.532

pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТРУКТУР

Е. В. Кузнецов; О. В. Чуйко; А. Е. Кузнецов; Е. Н. Рыбачек, канд. техн. наук;

С. О. Белостоцкая

ФГУ НПК "Технологический центр" МИЭТ, Москва, Россия

Исследованы конструкции чувствительных элементов для рН-метров, выполненных на основе кремниевых наноструктур. Рассмотрены экспериментальные методы определения электрофизических параметров ионно-чувствительных полевых транзисторов (ISFET). Показано, что чувствительный элемент, выполненный на основе "одномерной" кремниевой наноструктуры, обладает большей рН-чувствительностью по сравнению с "двухмерной" структурой.

Ключевые слова: ISFET, рН, кремниевые нанопроволоки, чувствительность.

В настоящее время одно из самых многообещающих направлений исследования в области биологии и аналитической химии — это развитие современных аналитических устройств, в частности био- и рН-сенсоров. Современные тенденции развития аналитических сенсорных устройств заключаются в последовательном уменьшении размеров элементов для изучения предельно малых объемов пробы анализируемого вещества и увеличении чувствительности.

Достижения кремниевой технологии СБИС позволяют изготавливать такие наноразмерные устройства, на основе которых становится возможным создавать качественно новые сенсорные устройства с прямым электронным методом детектирования, интегрированные в КМОП технологию.

Впервые ионно-чувствительный полевой транзистор был упомянут в 1970 г. Бергфельдом, который предполагал использовать его как устройство для электрофизиологического измерения концентрации ионов вокруг нервных тканей [1]. В 1972 г. Бергфельд объединил электрохимическую ионно-чувствительную мембрану и полевой транзистор в одно целое — ионно-чувствительный полевой транзистор. Появилась потенциальная возможность использовать планарную технологию, что послужило большим толчком в развитии аналитических сенсорных устройств.

В течение следующих трех десятилетий было опубликовано порядка 700 научных статей, посвященных различным проблемам развития ISFET [2]. Последние исследования касаются применения поликристаллических тонких пленок кремния в качестве чувствительного элемента ISFET [3], миниатюризации электродов сравнения, возможности совмещения изготовления сенсора с основными процессами планарной

технологии изготовления интегральных схем [4] и возможности формирования наноразмерных устройств [5].

Экспериментальная часть

В работе представлены результаты исследования кремниевых наноразмерных ISFET, используемых в качестве чувствительных элементов для рН-метров.

ISFET — это МОП-транзисторная структура, где в качестве металлического затвора выступает раствор электролита, который находится в непосредственном контакте с диэлектрической поверхностью, что приводит к возникновению на поверхности потенциала, который является входным потенциалом, контролирующим силу тока между стоком и истоком структуры. В зависимости от кислотно-основных свойств измеряемого раствора происходит изменение электрохимического потенциала и перезарядка поверхности, что описывается следующим уравнением:

$$\psi = 2,3 \cdot \frac{kT}{q} \cdot \frac{\beta}{\beta + 1} \cdot (\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH}),$$

где pH_{pzc} — значение рН, при котором диэлектрическая поверхность не несет электрический заряд;

ψ — поверхностный потенциал;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура;

q — заряд электрона;

β — характеризует амфотерные свойства диэлектрической поверхности.

В идеальных условиях чувствительность структуры к рН составляет ~59 мВ/рН.

Предварительно для проведения экспериментальных исследований ISFET структур в НПК ТЦ "МИЭТ" были разработаны:

- технология изготовления наноразмерных элементов на основе пластин кремния на изоляторе;
- тестовый кристалл для изучения работы ISFET как в газовой, так и в жидкой среде;
- различные конструкции кремниевых наноразмерных чувствительных элементов для рН-метров и биосенсоров.

Исследовались два вида конструкций ISFET: построенного на основе "двухмерной" наноструктуры (пленка кремния толщиной менее 100 нм) и "одномерной" наноструктуры (проволока диаметром менее 100 нм). Под "двухмерной" структурой следует понимать тонкую пленку, линейные размеры которой в 1000 раз превышают толщину. Аналогично нанопроволоку можно представить как "одномерную" структуру, поскольку длина проволоки во много раз превосходит ее сечение.

Условное изображение двух типов конструкций представлено на рис. 1.

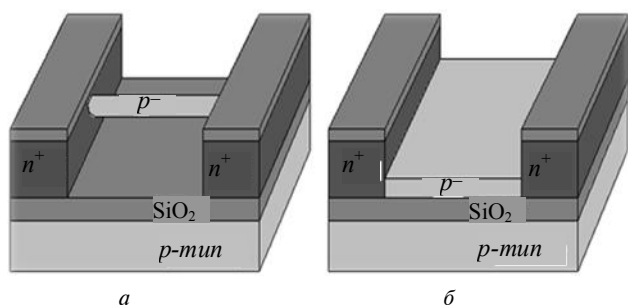


Рис. 1. Условное изображение различных типов конструкций ISFET:

a — ISFET, выполненный на основе "одномерной" структуры (проволока); *б* — ISFET, выполненный на основе "двухмерной" структуры (пленка)

"Одномерные" наноструктуры были получены методом селективного изотропного травления кремния под фоторезистивной маской. Сначала на поверхности кремния, в областях размещения проволок, формируется фотолитографическая маска с набором линейных размеров рабочих элементов от 1000 до 600 нм с шагом 100 нм. Затем, селективно к оксиду кремния, удаляется кремний с незакрытых фоторезистивной маской поверхностей, и проводится боковое травление кремния под фоторезист. После удаления фоторезистивной маски проводится термическое окисление кремния и жидкостное травление полученного оксида. В результате этих технологических операций конечный диаметр "одномер-

ной" структуры (нанопроволоки) составил 20—100 нм. На рис. 2 приведена фотография нанопроволоки, сделанная с помощью растрового электронного микроскопа.

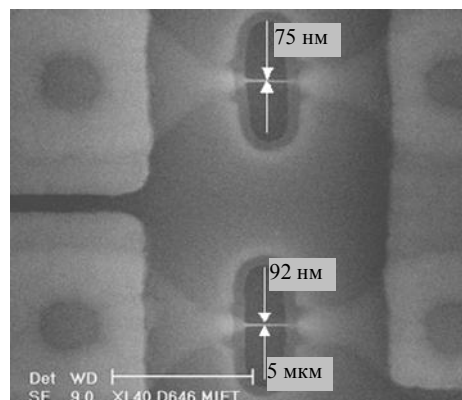


Рис. 2. Изображение нанопроволочной "одномерной" структуры, полученное с помощью растрового электронного микроскопа

Далее в стандартном технологическом цикле производства КМОП ИС формировали области стока и истока полевого транзистора; межслойную изоляцию; металлизацию и пассивацию полученных структур. На последнем этапе проводили вскрытие окон к наноструктурам в слоях пассивации, межслойной изоляции, термического оксида вокруг проволоки и оксида подложки, расположенного под "одномерной" структурой. В результате этих технологических операций окончательно формируется чувствительный элемент — подвешенная между двумя контактными площадками (стоком и истоком) нанопроволока.

Поскольку обе исследуемые структуры ISFET формировались в одном технологическом цикле операций КМОП-процесса, толщина пленки кремния ("двухмерная" структура) сопоставима с диаметром нанопроволоки порядка 100 нм.

Для исследования характеристик транзистора на поверхности чувствительного элемента выращивали низкотемпературный ультратонкий оксид кремния толщиной порядка 10 Å [6].

Измерительный стенд

В ходе исследований проводили сравнение электрофизических параметров "двух-" и "одномерной" кремниевых наноструктур в зависимости от рН тестируемого раствора.

При проведении экспериментальных исследований использовалось следующее оборудование: персональный компьютер; анализатор полупроводниковых приборов HP4145A; зондовая установка Karl Suss SOM4.

Для исследования рН-чувствительности кремниевых наноструктур предварительно были подготовлены тестовые растворы с фиксированным значением рН с помощью лабораторного рН-метра РВ-11. Нанесение буферного раствора на чувствительную поверхность осуществлялось посредством механического одноканального дозатора переменного объема Eppendorf Research. Для приготовления 1М фосфатного буферного раствора навеска 8 г NaCl, 0,2 г KCl, 1,44 г Na₂HPO₄, 0,24 г KH₂PO₄ была растворена в 1 л дистиллированной воды. Аликвоты фосфатного буферного раствора титровались КОН или HCl до заданного значения с использованием рН-метра.

Описание эксперимента

С помощью зондовой установки и анализатора полупроводниковых приборов были получены проходные $I_D = f(V_G)$ вольт-амперные характеристики (ВАХ) при постоянном малом смещении напряжения сток—исток V_{DS} наноструктур с n^+ -контактами (n -канальный ISFET) и подаче напряжения на электрод сравнения (рис. 3).

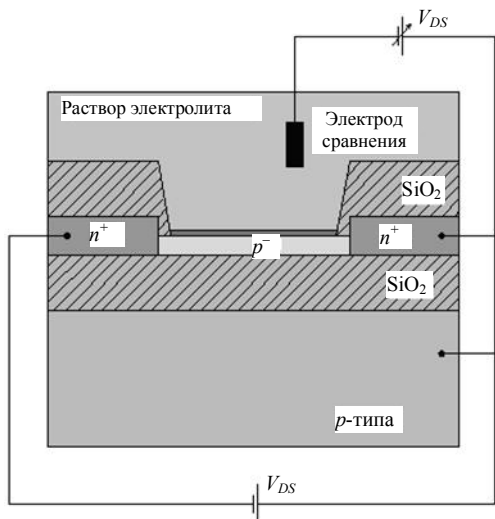


Рис. 3. Схема измерения электрофизических характеристик ISFET

На первом этапе эксперимента исследуемый чувствительный элемент рН-сенсора проверяли на работоспособность в газовой среде (на воздухе) и в жидкости (деионизованной воде). Далее на чувствительную поверхность образца наносили 10 мкл 1М буферного раствора с фиксированным значением рН. Объем тестируемого раствора был подобран экспериментально, учитывая площадь растекания капли и скорость ее испарения. После стабилизации характеристики во времени производили измерение величины тока стока I_D при заданном напряжении V_G и V_{DS} .

Стабилизация системы отслеживалась по изменению значений величины тока стока I_D на фиксированном уровне тока: 2 нА для "одномерной" структуры и 10 нА — для "двухмерной" во времени (при циклической подаче напряжения). Поскольку измерительный стенд позволяет проводить параллельную регистрацию величины тока стока обоих объектов исследований, то стабилизация параметров достигалась аналогично.

После стабилизации характеристики во времени производили измерение величины тока стока I_D при заданном напряжении V_G и V_{DS} .

Затем в отсутствии подачи напряжений образец тщательно промывался с помощью механического дозатора в деионизованной воде. После промывки на поверхность наносился буферный раствор того же объема (10 мкл) со следующим фиксированным значением рН. Так, для последовательности значений рН (от 3,2 до 9,1) были получены проходные ВАХ $I_D = f(V_G)$ (рис. 4), с помощью которых было определено напряжение ISFET на заданном уровне тока (2 нА для "одномерной" структуры и 10 нА — для "двухмерной").

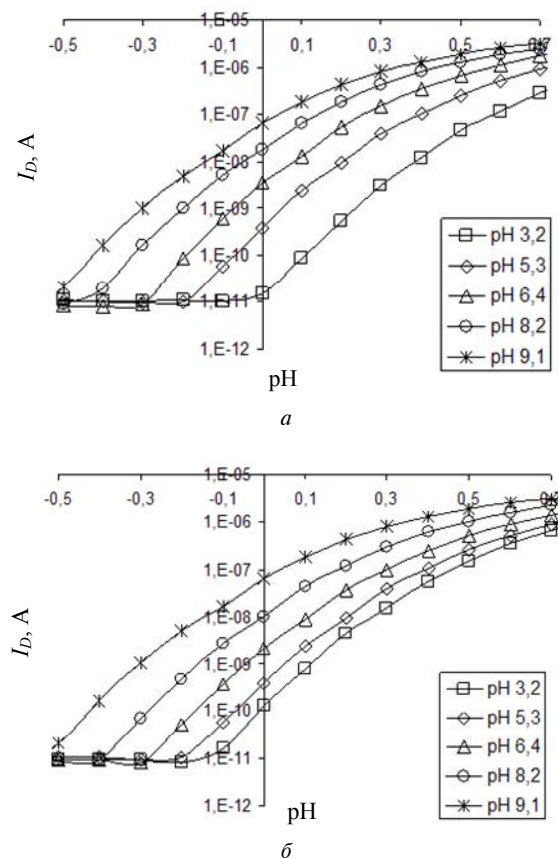


Рис. 4. Семейство проходных ВАХ при различных значениях рН: а — для "двухмерной" структуры; б — для "одномерной" структуры

Таким образом, была построена зависимость изменения порогового напряжения V_T от значений pH тестовых растворов для двух типов конструкций. С помощью полученных зависимостей была проведена сравнительная оценка pH-чувствительности различных ISFET структур.

На рис. 5 представлена полученная зависимость величины порогового напряжения ISFET от значений pH.

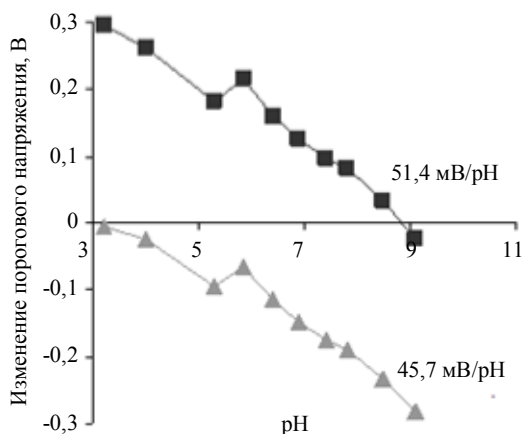


Рис. 5. Зависимость порогового напряжения ISFET от pH: —▲— "двухмерная" структура; —■— "одномерная" структура

Максимальной pH-чувствительностью обладает поверхность чувствительного элемента, покрытого тонкой пленкой SiO_2 . Это может объясняться большой плотностью OH^- групп на поверхности. Наличие OH^- групп в свою очередь обеспечивает реакции протонизации/депротонизации функциональных групп диэлектрической поверхности в зависимости от кислотно-основных свойств измеряемого раствора [7]. Так, наклон характеристик "двух-" и "одномерной" наноструктур составил 45,7 и 51,4 мВ/pH, соответственно.

Из рис. 6 следует, что чувствительность по току к pH "одномерной" структуры выше "двухмерной" на заданном уровне тока. Преимущество "одномерной" структуры заключается в большей площади соприкосновения с раствором электролита, который в свою очередь приводит к изменению проводимости. Поскольку чувствительность элемента определяется как относительное изменение его проводимости, очевидно преимущество нанопроволочной конструкции ISFET. Так, для "одномерной" структуры максимальная чувствительность достигается на уровне 2 нА, для "двухмерной" — 10 нА.

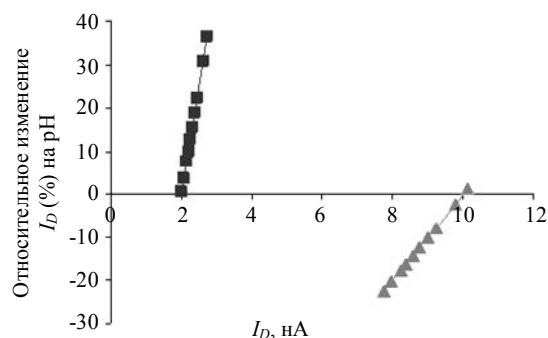


Рис. 6. График относительной чувствительности по току: —▲— "двухмерная" структура; —■— "одномерная" структура

Полученные зависимости порогового напряжения ISFET от значений pH-раствора (рис. 5) подтверждают возможность их применения в качестве чувствительных элементов для pH-метра. На основе экспериментальных данных показано, что "одномерная" наноструктура обладает большей чувствительностью к pH по сравнению с "двухмерной".

Заключение

Проведенные исследования наноразмерных кремниевых структур, используемых в качестве pH-чувствительных интегрированных элементов, позволяют сделать вывод о перспективности их использования в сложных аналитических микросистемах "лаборатория на чипе". Так, в частности pH-сенсор, чувствительным элементом которого является кремниевая нанопроволока, может быть встроен в "лабораторию на чипе", что позволит проводить измерения уровня pH в зависимости от типа протекающих химических процессов непосредственно в цикле последовательностей измерений. Помимо интегрирования pH-сенсора непосредственно в систему "лаборатория на чипе" он вполне может являться самостоятельным устройством для измерения значений pH в предельно малых объемах жидкости вплоть до клетки, недоступных для традиционных pH-сенсоров.

Подводя итоги, можно сказать, что рассматриваемая аналитическая система, в основе которой лежит ISFET, способна отвечать требованиям, предъявляемым к современным аналитическим устройствам: измерение низких концентраций активных компонентов; измерение в режиме реального времени; минимальный объем пробы; высокая чувствительность метода; возможность полной автоматизации (минимизация ошибок); минимальные массо-габаритные показатели; достаточная универсальность.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bergveld P.** Development of an ion sensitive solid state device for neurophysiological measurement// IEEE Transistors. 1970. V. 17. No. 10. P. 70—73.
2. **Matsuo T., Wise K. D.** An integrated field-effect electrode for biopotential recording// IEEE Transistors. 1974. V. 21. No. 11. P. 485.
3. **Cui Y., Wei Q. Q., Park H. K., Lieber C. M.** Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species// Science. 2001. V. 29. No. 55. P. 128, 129.
4. **Goldberger J., Hochbaum A. I.** Silicon Vertically Integrated Nanowire// Field Effect Transistors. 2006. V. 7. No. 4. P. 37.
5. **Bergveld P.** Electronic-circuit-design principles for parameter control of ISFET and related devices// Sensors and Actuators. 2003. V. 8. No. 5. P. 9—11.
6. **Кузнецов Е. В., Рыбачек Е. Н.** Биосенсоры на кремниевых нанопроволочных полевых транзисторах// Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. — М.: ФГУП "ВИМИ", 2010. № 3. С. 85—90.
7. **Bergveld P., Sibbald A.** Analytical and Biomedical Application of Ion-selective Field-effect Transistors// Elsevier Science Publishers. 1988. V. 10. No. 2. P. 47—51.

pH-SENSITIVE ELEMENT BASED ON SILICON NANOSTRUCTURE

E. V. Kuznetsov, O. V. Chuyko, A. E. Kuznetsov, E. N. Rybachek, S. O. Belostotskaya
SMC "Technological Centre", MIET, Moscow, Russia

Sensitive elements for pH-meters created on silicon nanostructures are researched. Experimental methods for detecting electrophysical parameters of ion-sensitive field-effect transistors (ISFET) are considered. It is shown, that sensitive element, which is made of "one-dimensional" silicon nanostructure have bigger pH-sensitivity as compared with "two-dimensional" structure.

Keywords: ISFET, pH, silicon nanowire, sensitivity.

Кузнецов Евгений Васильевич, начальник лаборатории.

E-mail: KEV@tcen.ru

Чуйко Оксана Вадимовна, техник.

E-mail: O.Chuyko@tcen.ru

Кузнецов Александр Евгеньевич, младший научный сотрудник.

E-mail: KEA@tcen.ru

Рыбачек Елена Николаевна, старший научный сотрудник.

E-mail: REN@tcen.ru

Белостоцкая Светлана Олеговна, научный сотрудник.

E-mail: S.Belostotskaya@tcen.ru

Статья поступила в редакцию в июле 2011 г.