

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告
 微流體射入分析系統-子計畫五
 離子感測元件
 Ion Sensitive Field Effect Transistor

計畫編號：NSC87-2218-E007-003

執行期間：86年8月1日至87年7月31日

計畫主持人：黃瑞星 國立清華大學電機系教授

一、中文摘要

(關鍵詞：離子感測場效電晶體，感測器)

過去10年來在半導體製造技術突飛猛進，加速了很多感測元件的開發。隨著微刻加工技術的到來，小型

化的多種離子感測元件配上微小泵、開關閥可以組成一個小流通槽(flow-through cell)作成微流體射入分析系統(micro flow-injection analysis system)供製程控制，環保監控和健保醫療監控之用。

這個三年的研究計畫是微流體射入分析系統群體計畫的一個子計畫，目標是開發微流體射入分析系統的一個關鍵元件--離子感測元件。基於場效電晶體的原理也就是所謂的離子感測場效電晶體(Ion Sensitive Field Effect Transistor ISFET)。與克拉克電極式(Clark electrode)感測器比較，ISFET可以很容易和電路作在同一晶片上，它的體積小，反應快，價錢便宜而且可靠性高。但是ISFET也有它的缺點，即零基準點的漂移以及別種離子的反應雜訊(Cross sensitivity)。前者可以用差動式(differential pair)量測法降低漂移的問題，而後者可以利用一層離子選擇透析膜(ion selective membrane)來改良其選擇性。

在第一年中，我們將建立基本的ISFET製造技術為主。雖然ISFET基本上是一個沒有閘極金屬層(MOSFET)，但它的關鍵是在元件的閘極絕緣層材料。單純的二氧化矽層已被認為不理想，而有 Al_2O_3 ， Si_3N_4 或 Ta_2O_5 等被採用。基於初步研究將用 SiO_2/Si_3N_4 雙層式的絕緣層和傳統的平面式場電晶體結構，其他的絕緣材料以及背閘式(back gate)FET或SOI結構，若時間允許，也可能研究。

第二年已經完成 Ta_2O_5/SiO_2 絕緣層研究，以及Ag/AgCl參考電極的可行性試製，第三年將專注於較複雜的ISFET譬如塗鍍離子選擇透析膜(ion selective membrane)或生物酵素透析膜(biosensitive enzyme membrane)的多種離子感測元件陣列之研究。

英文摘要

(Keywords: ISFET, Sensor)

The remarkable progress in the technology of semiconductor fabrication over the past 10 years has accelerated the development of many sensors. With the help of micromachining technique, miniaturized multi-ion sensors with flow channels and micro pumps, valves are integrated into a flow-through cell to perform flow-injection-analysis(FIA) for chemical process control, environmental monitor, and health care applications. This three-year project is one subproject of a micro flow inject analysis system team project, aimed for developing the ion sensitive device, the key component of a FIA system, based on the field effect transistor known as ion sensitive field effect transistor (ISFET). ISFETs can be easily integrated with electronics on the same chip, have small size, fast response, low cost and high reliability compared with the Clark type ion electrodes, however, the drawbacks of ISFETs are base line drift and cross-sensitivity of various ions. The characteristics drift problem could be minimized by differential pair measurement whereas the ion selectivity can be improved by ion selective membrane coating.

In the first year, we will start with basic ISFET fabrication technology setup. Although basically ISFET is a MOSFET without gate metal, the critical part of the device is the insulator material, Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 and Ta_2O_5 are the materials currently being used, a $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ bi-layer insulator will be adopted with planar bulk FET structure for the initial ISFET, other insulator material with back gate FET or SOI structure will be pursued later. The second and third years will be devoted to the study of more sophisticated ISFETs such as ISFETs with ion selective membranes or biosensitive enzyme membrane coating for multi-ion sensors and biosensor array.

二、計畫緣由

離子感測場效電晶體(ISFET)是一般金氧半電晶體的變化型，就是將金氧半電晶體的閘極金屬改成參考電極與電解液(electrolyte)之組合。這種元件也可稱之為CHEMFET(chemically sensitive field effect transistor)，第一位發明者為Bergveld(1970)。原先他是為了量測PH值和鈉離子的活性(activity)；以及為了記錄生理學上之轉態活化位能(transient action potential)才設計出這種元件。1971~1974年期間Matsuo也發表過類似的元件。ISFET的理論部份直到幾年後(1980年Janata & Huber；1977年Kelly，1977年Buck & Hackleman)才被完整的提出來。

至今，ISFET已經被研究的十分徹底了，以致於在許多領域(例如生物醫學、臨床醫學、免疫化學、生物化學、環保偵測...等)都引起廣泛的研究，因此有很多的應用元件孕育而生，就像酵素場效電晶體(enzyme FETs, ENFET)，免疫化學感應場效電晶體(immunochemically sensitive FETs, IMFET)及生化電晶體(BIOFET)及參考場效電晶體(REFET)。縱然是如此，但性能優良的商用產品直到最近幾年才慢慢被成功地開發出來，其間最大的瓶頸是參考電極的漂移(drift)問題與

元件的封裝(package)問題，基於此點我們的計畫將嘗試製作出抗漂移性高的多層金屬結構的參考電極，並選擇抗腐性高的晶片接合封裝技術來改善以上的問題，以期能製作出較高性能(高生命期，高選擇性)的離子感測元件。

三、研究目標

本子計畫的目標是製作離子感測元件(ion sensitive field effect transistor - ISFET)，以作為總群體計畫—微流體射入分析系統(micro flow injection analysis system)的化性偵測元件。至今為止，我們已訂定了研究方向與元件結構及製作流程。並初步完成了相關的幾個重要模組技術，包含有：參考電極的製作與量測；氧化鈮閘極絕緣層的沉積與製板(pattern)；矽晶片之深擴散摻雜；有蝕刻停止層(etch stop layer)的異向性蝕刻(anisotropic etch)；以及矽晶片與玻璃片之間的陽極接合(anodic bonding)等技術，現正試圖將以上技術整合以完成元件之製作，共計有八道光罩微影。

四、元件的基本理論

我們設計的元件結構如圖一所示，其中最主要的優點是(1)採用高離子感測度及選擇性(ion sensitivity & selectivity)的氧化鈮(Ta_2O_5)來作為元件的感測層(2)為了使後段封裝製程較為容易，我們選用back-side contact的結構(3)採用毒性低、低漂移(drift)，穩定度高的多層金屬結構(Ti/Ag/AgCl)為參考電極。

理論上，因為ISFET與MOSFET有相同的端點，所以兩者應有相似的理論模型。所以我們可以採用已知的MOSFET模型來推論出ISFET的理論模型。當ISFET操作在飽和區時，其汲極與源極間的輸出電流可表示如下式

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C_T (V_{GS} - V_T)^2$$

其中 V_T ：臨界電壓 (threshold voltage)

W：通道寬度 (channel width)

L：通道長度 (channel length)

μ : 表面遷移率 (surface mobility)

C_T : 絕緣層電容 (insulator capacitance)

而 V_T 的值並非與 MOSFET 的完全一樣，因為 ISFET 中多了一個電解液，所以 V_T 須修正(設此時為 N 通道)為下式

$$V_T = V_{FB} + 2|\phi_F| + \lambda(V_{BS} + 2\phi_F)^{1/2} \phi_F = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right)$$

n_i : 本質載體濃度
(intrinsic carrier concentration)

N_B : 塊材的載體濃度
(bulk carrier concentration)

K : 波茲曼常數 (boltzman's constant)

T : 絕對溫度 (absolute temperature)

$$\lambda = \frac{1}{C_T} (2Ks \epsilon_0 q N_s)^{1/2}$$

Ks : 矽的介電係數 (permittivity of Si)

ϵ_0 : 自由空間下的介電係數
(permittivity of free space)

其中的 C_T 是代表單位面積的電容，它是氧化層電容 C_{ox} 與電解液電容 C_l 的串聯，亦即 C_T 可表示如下式

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_l}$$

而平帶電壓 (flat band voltage) $V_{FB} = \phi_{RS} - \frac{Q_{SS}}{G} - \frac{Q_I}{C_I}$

ϕ_{RS} : 參考電極與半導體界面之工作函數差

(work function difference)

Q_{SS} : 有效的氧化層電荷密度
(effective oxide charge density)

Q_I : 有效的 PH 感應絕緣層電荷密度
(effective PH sensing insulator charge density)

綜合整理以上可得一個較完整的 V_T 表示式：

$$V_T = \phi_{RS} - \left(\frac{Q_{SS}}{C_T} + \frac{Q_I}{C_I}\right) + 2\phi_F + \lambda(V_{BS} + 2\phi_F)^{1/2} + \frac{2.303}{q} KTS (PH - PH_{PZC})$$

其中 Ta_2O_5 之 $S=1$ ，此值皆可由 ISFET 的電性粹取中得知，另外 PH_{PZC} 是代表當 point of zero charge 時的 PH 值。這些參數的粹取可以間接地用來評估 ISFET 的特性，未來的計畫也會針對此點做一些量測。

五、結果與討論

1. 異向性蝕刻

以 KOH 溶液而言一般說來要達到蝕刻停止 (etching stop) 的情況，所摻雜的 Boron 濃度大約需要 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上時蝕刻速率才會逐漸減慢，我們選用固態的硼擴散源所得到的最佳擴散濃度分佈經二次離子質譜儀量測，結果如圖二所示。我們同時也證實了異向性蝕刻到高摻雜的硼-矽層時確實有蝕刻停止現象。

2. 參考電極

在傳統電化學的領域中，常見的參考電極有氫氣電極；汞電極及銀/氯化銀電極。其中氫氣電極並不適用於長期使用，而飽和汞電極雖然容易操作，但卻不適用於人體內 (in-vivo) 的應用，因為汞含有毒性。所以為了長遠的計畫目標，我們將採用銀/氯化銀型式的參考電極。

但是純的銀/氯化銀電極放在待測溶液中又常會有洩漏；漂移及雜訊穩定度的問題，所以我們將採用 Ti/Ag/AgCl 或是 Ti/Pd/Ag/AgCl 的多層結構在矽晶片上製作平面式參考電極。

至於參考電極的製作，首先須利用濺鍍機 (sputter) 沉積出鈦與銀層，再沉浸於氯化鐵 (FeCl_3) 中或是利用電化學的方法在氯化氫中加偏壓來將 Ti/Ag 氯化成 Ti/Ag/AgCl。詳細的製作條件如下所示

(a) 結構：Si/200Å Ti/2000Å Ag/1200Å AgCl

(b) 濺鍍條件：

Ti：順向功率為 100 瓦；壓力為 6mtorr 之下，沉積速率為：15 埃/分。

Ag：順向功率為 75 瓦；壓力為 6mtorr 之下，沉積速率為：120 埃/分

製板 (pattern)：

Ti : 1 : 25 HF/H₂O 蝕刻速率為50 埃/秒

Ag : Fe(NO₃) 蝕刻速率為50~60 埃/秒

均勻度(厚度誤差) : Ti : 10%Ag : 7%

(c) 氯化(chlorination) : 將Ag轉化為Ag/AgCl

方法一 : 沉浸於氯化鐵(FeCl₃)中一分鐘

方法二 : 在氯化氫中外加0.7伏特的偏壓

(d) 測試參考電極的Nernstian 響應(cell potential measurement) : 如圖三所示。其中斜率為70 mv/dec ; 趨近於理想值(=59.1mv/dec)。

3. 氧化鈮(Ta₂O₅)閘極絕緣層/MTOSFET

(a) 濺鍍條件 : 順向功率為150W ; 壓力為80 mtorr,

基板溫度 = 200°C ; 電極間距 = 55mm ; 沉積速率為10 埃/分

室溫下6 : 1 BOE蝕刻速率 = 60 埃/分

均勻度約為20%

(b) 以氧化鈮為閘極氧化層之MOSFET的電性量測結果(包含汲極電流-電壓曲線 ; 崩潰電壓 ; 氧氣退火前後之臨界電壓粹取), 如圖四所示。

4. 陽極接合(Anodic bonding)

陽極接合(Anodic bonding)是利用加電壓的方式讓玻片(glass)或是濺鍍有玻璃層的矽晶片與矽晶片接合住的技術。

此項接合技術其機制是利用加熱玻璃帶來的熱能使其中的鈉等離子得到足夠的動能, 成為可移動離子, 在加以電極, 氧原子在鈉離子移動所形成的空乏區(depletion region)高電場影響之下, 在玻璃與矽晶片介面間產生鍵結。目前工作分成兩個方向: 一是7740 Pyrex 玻璃對矽晶片之陽極接合, 另一為在矽晶片上利用濺鍍機沉積一層玻璃層。

(1) 7740 pyrex glass + Si wafer bonding

影響接合的因素有: 電壓、溫度、壓力和介面間的潔淨度等等。電壓愈高、溫度愈高、施加的壓力愈大、以及介面潔淨度、微粒(particles)愈少都愈有助於接合的形成。目前之實驗參數為: 電壓1100V, 溫度300°C, 壓力0.022Kg/cm²。Cleaning: glass與Si wafer均經H₂SO₄ + H₂O₂ = 4:1 30 min處理, 去離子水(DI water) rinse且吹乾後隨即將玻璃覆蓋在晶片上, 避免暴露在空氣中太久, 掉落在晶片上的微粒太多, 影響到接合。接合過程之輸出電流如圖五。實驗後發現仍然會有微粒以及空洞(void)的存在。消除這些缺陷以及降低接合的溫度是往後努力目標。

(2) Sputter glass on Si wafer

以7740 Pyrex glass為靶材(target), 矽晶片為基座, 先做前置濺鍍(presputter)一個小時, 而基座與靶材間隔為7cm, 往後努力目標為增進薄膜之均勻度(uniformity), 並得到各項參數對於薄膜厚度的關係。另外也要分析薄膜的組成, 並將之應用於陽極接合技術上, 以做為感測元件(sensor)及微機電系統(MEMS)的元件封裝材質。

另外, 我們發現壓力對於接合面積的影響甚大。在這一部分的實驗中, 我們利用一個直徑約六公分高度一公分的不鏽鋼圓柱來作為陰極電極, 如圖五。結果發現此時無法將整片的玻璃全部接合住。我們再試著用兩塊同樣的不鏽鋼作為電極, 以加大壓力, 結果發現, 接合住的面積並不比前一次實驗接合住的面積大。我們再利用一塊直徑約七點五公分的不鏽鋼圓柱作為電極, 此電極約比三英寸的玻璃要小一點, 結果發現可以完全將玻璃接合在矽晶片上。另外我們在玻璃上蒸

鍍上一層鋁作為電極，做完實驗鋁掉後發現，此時也是完全接合住。

因此我們得到一個結論，所施加的壓力對於接合面積並不是最重要的因素，壓力在於使玻璃和矽晶片間間隙縮小，當我們施加的電壓夠大，所引發的靜電力(electrostatic force)足以吸引住兩片wafer並發生接合反應，而壓力就不再是那麼重要的因素。越在電極外邊的區域，其電場(electrical field)越小，靜電力越小越不足以產生接合反應，所以接合的區域越不容易往外延伸。

最後可發現在溫度低於 260°C 做接合時，會發現輸出電流在一開始會有上升的情形發生，此現象可能是在低溫時，玻璃內的離子還沒有得到足夠的動能，致使在電壓加上後，移動的時間加長。我們對於電流上升的時間對於溫度以及玻璃預熱的時間關係做了一次實驗。結果如圖六。

結果可以發現，溫度越低，則上升時間越長。另一方面我們也做了至於預熱時間的長短對於上升時間的長短比較，發現沒有顯著的影響。圖七為做完整片玻璃與矽晶片之接合後去做超音波掃描(C-SCAN)，可以發現只有三點空洞(void)的地方顏色不同，所以證明此法的接合效果還不錯。(原圖為彩色的可清楚看出void的位置，影印後較無法辨識出void所作)

5. ISFET 元件特性

電性量測方面，首先選擇在固定濃度(PH=7)之下，變化閘極偏壓量測ISFET的汲極電流一汲極電壓曲線，結果如圖八所示，可清楚的看出其具有基本的電晶體輸出響應。另一方面須量測此電晶體的感測度(sensitivity)，方能證明其確實可命名為"離子感測電晶體"。量測結果如圖九所示，可看出其感測度分別

為： $\text{Si}_3\text{N}_4=45\sim 50 \text{ mv/PH}$ ； $\text{Ta}_2\text{O}_5=56 \text{ mv/PH}$ ，這實驗數值基本上是相合理。

六、結論

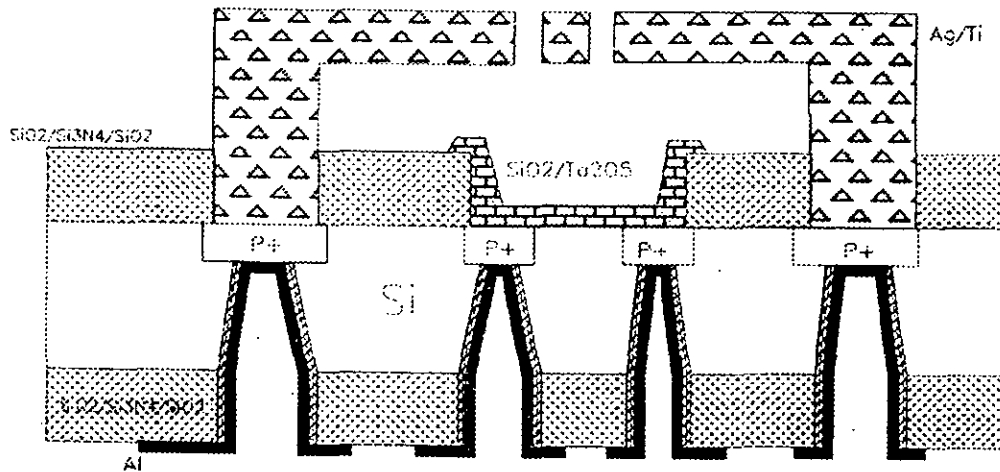
目前為止，我們已經成功地將離子感測場效電晶體(ISFET)所須的關鍵技術(如陽極接合；深濃度摻雜；可以自動蝕刻停止的異向性蝕刻；氧化鋁濺鍍；平面式參考電極.....等)開發完成。另一方面，同時也正將各製程技術整合而製作出可供總體計畫(微流體射入分析系統)使用的離子感測元件。中長期的目標則是專注於較複雜的ISFET製作，譬如設法在ISFET上塗佈一層離子選擇透析膜(ion selective membrane)或生物酵素透析膜(biosensitive enzyme membrane)，而開發出可供多種離子同時感測的元件陣列(multi-ion sensitive array)以及可供醫學上使用的血醣量測計。

Reference

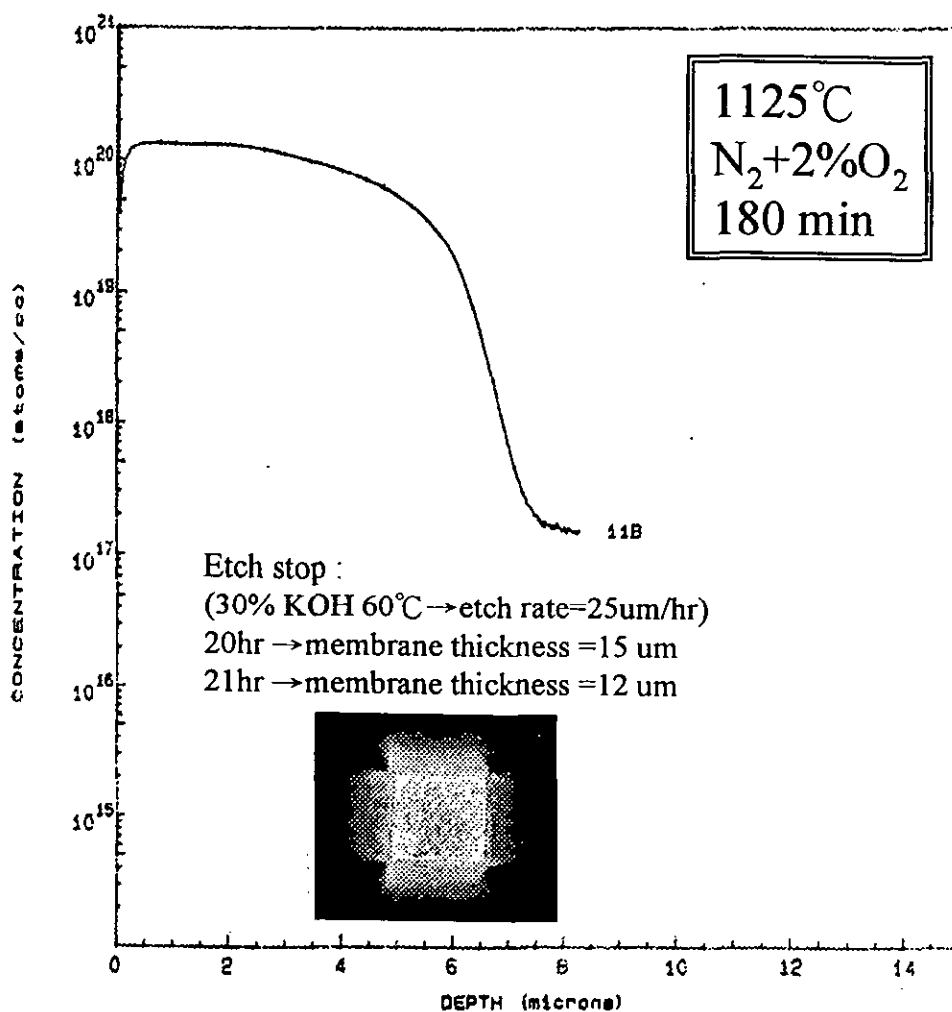
1. Woias-P, Koch-S, Muller-E, Barrow-D, Cefai-J, Curtis-G, Hughes-H, An Isfet-FIA System for High-Precision PH Recording, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1993, vol 15, pp 68-74
2. Gracia-I, Cane-C, Lozano-M, Esteve-J, Online Determination of the Degradation of Isfet Chemical Sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1993, vol 15, pp 218-222
3. Moritz-W, Lisdat-f, Vanderschoot-BH, Derooij-NF, Vandenvlekkert-HH, Ligtenberg-HCG, Grohmann-I, Flow-Injection Analysis Using PH PF Isfet Combinations for Determination of Very-LOW Fluoride Concentrations, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1993, vol 15, pp 223-227
4. Yagi-H, Sakai-T, Rear-Gate Isfet with a Membrane Locking Structure Using an Ultrahigh Concentration Selective Boron-diffusion Technique, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1993, vol 13, pp 212-216
5. Verker-UH, Vandenvlekkert-HH, Reinhoudt-DN, Engbersen-JFJ, Honig-GWN, Holterman-HAJ, Development of Chemically-Modified ISFETs as Durable Sensors for Continuous-Flow Measurements, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1993, vol 13 pp 221-225
6. Shulga-AA, Sandrovsky-AC, Strikha-VI, Soldatkin-AP, Starodub-NF, Elskaya-AV, Overall Characterization of Isfet-Based Glucose Biosensor, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1992, vol 10, pp 41-46
7. Garde-A, Alderman-J, Lane-W, Development of a PH- Sensitive Isfet Suitable for Fabrication in Volume Production Environment, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1995, vol 27, pp 341-344
8. Gracia-I, Cane-c, Loratamayo-E, Electrical Characterization of the Aging of Sealing Materials for Isfet Chemical Sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1995, vol 24, pp 206-210
9. Neuzil-P, Isfet Integrated Sensor Technology, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1995, vol 24, pp 232-235
10. Rocher-V, Chovelon-JM, Jaffrezicrenault-N, Cros-Y, Birot-D, An Oxynitried Isfet Modified for Working in a Differential-Mode for PH Detection (vol 141, pg535, 1994), *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, vol 142, pp 2863-2863
11. M. ESASHI, A. NAKANO, S. SHOJI and H. HEBIGUCHI Low-temperature Silicon-to-Silicon Anodic Bonding with Intermediate Low Melting Point Glass, *Sensors and Actuators A21-A23(1990)931-934*
12. Martin Nese and Anders Hanneborg, Anodic Bonding of Silicon to Silicon Wafers Coated with Aluminium, Silicon Oxide, Polysilicon or Silicon Nitride, *Sensors and Actuators A37-A38(1993)61-67*
13. Kevin B. Albaugh* Rate Processes during Anodic Bonding, *J. Am. Ceram. Soc.* 75[10]2644-48(1992)
14. J.W. Berenschot, J.G.E. Gardeniers, T.S.J. Lammerink and M. Elwenspoek New Applications of r.f-sputtered Glass Films as Protection and Bonding Layers in Silicon Micromachining, *Sensors and Actuators A41-A42(1994)338-343*

Characteristic equation :

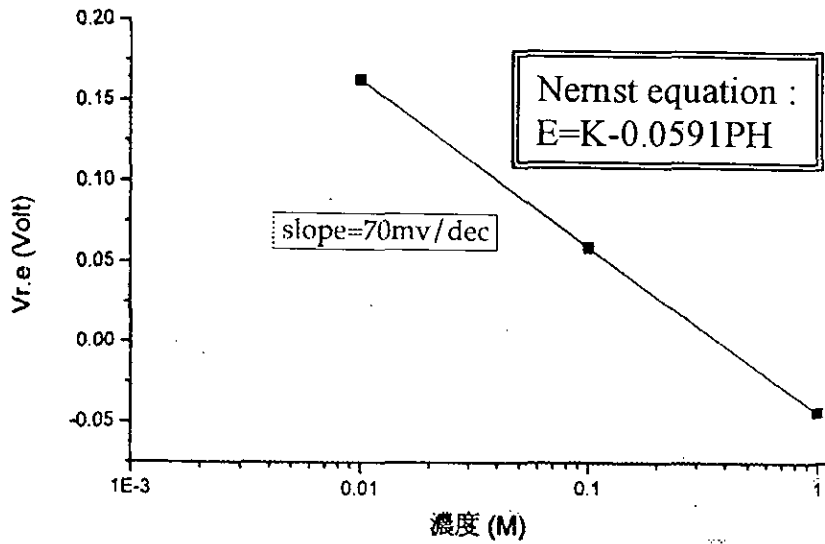
$$V_{TH} = V_{FB} + 2\Phi_F + \lambda(V_{BS} + 2\Phi_F)^{1/2} + \frac{2.303}{q} KTS(PH - PH_{pzc})$$



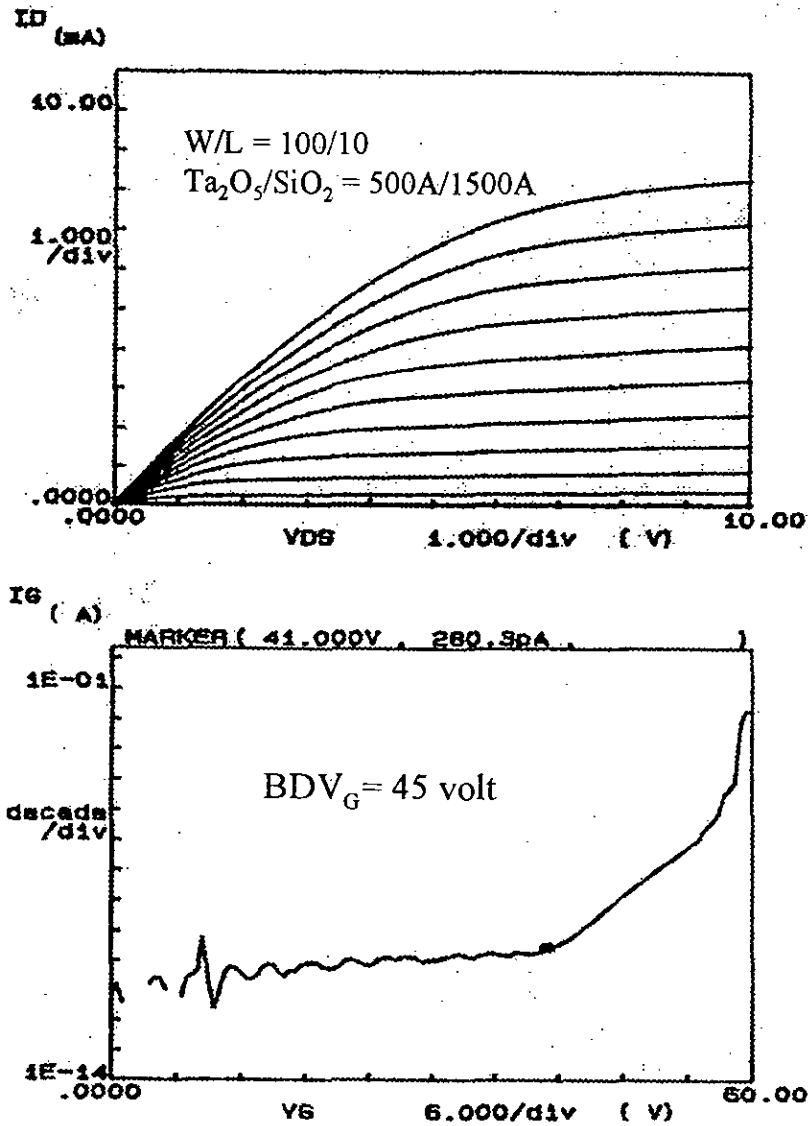
圖一 ISFET (Ion sensitive field effect transistor) Structure



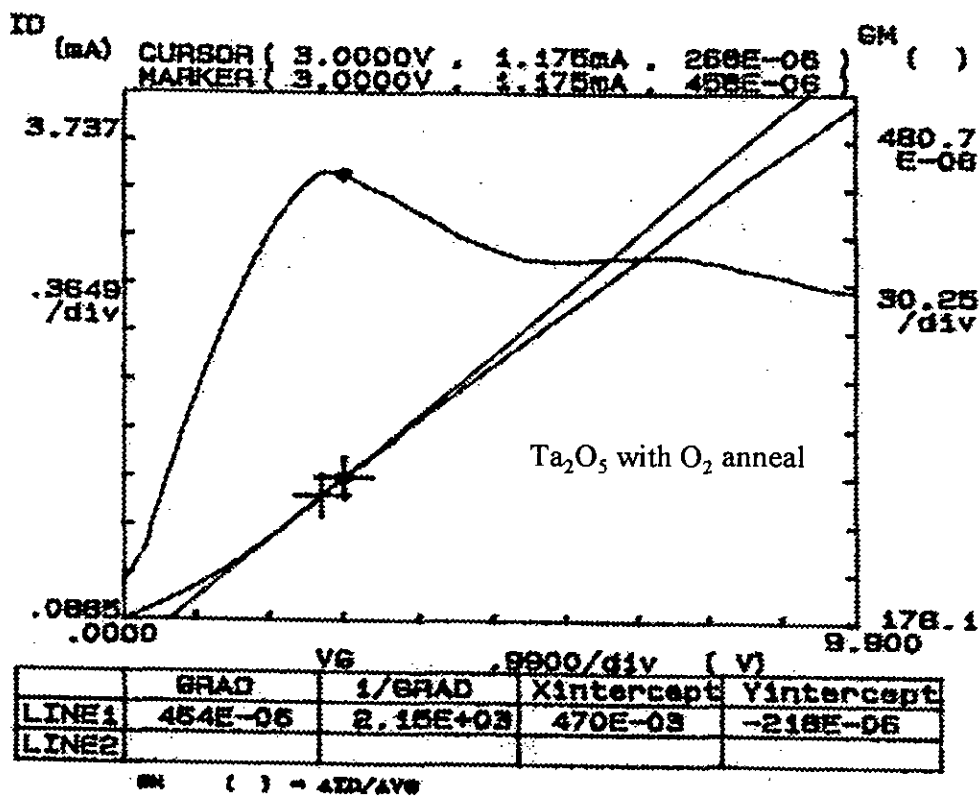
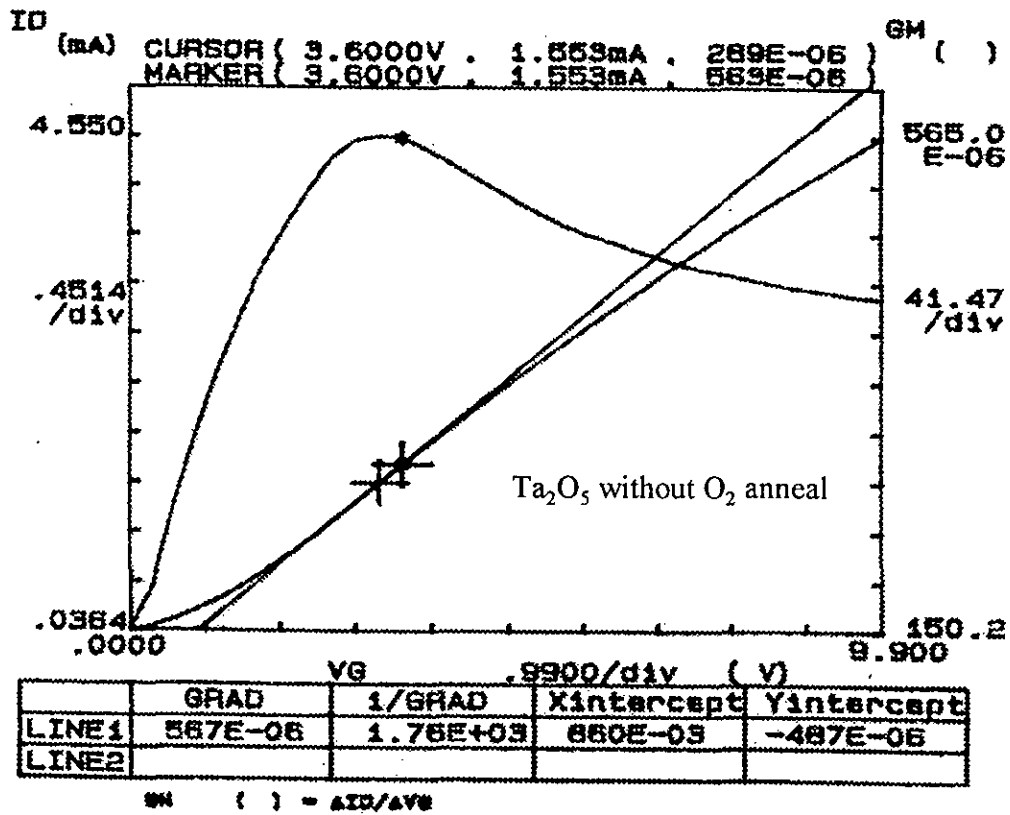
圖二 高濃度硼擴散及蝕刻停止



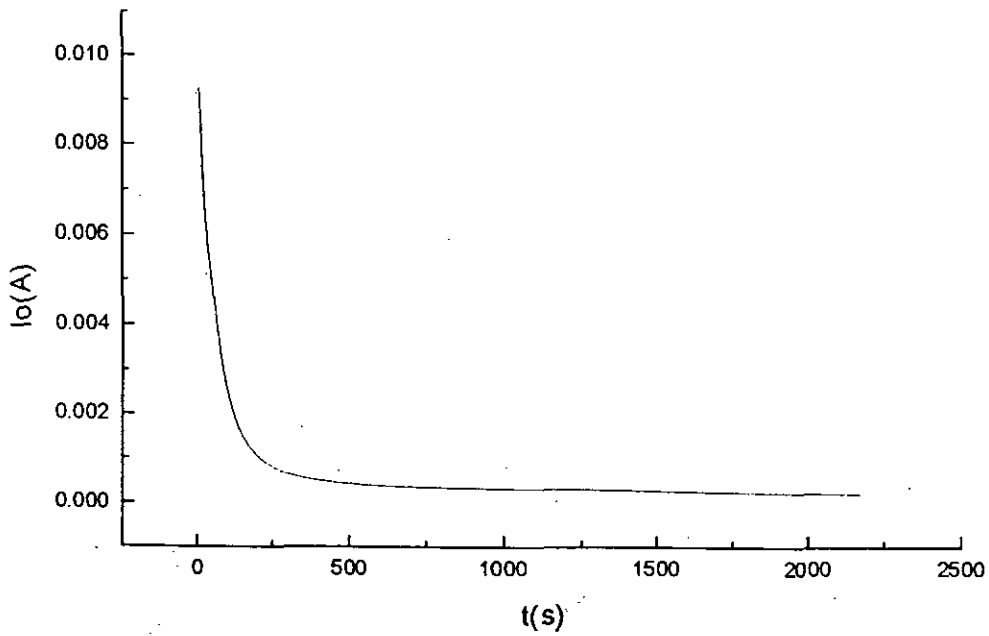
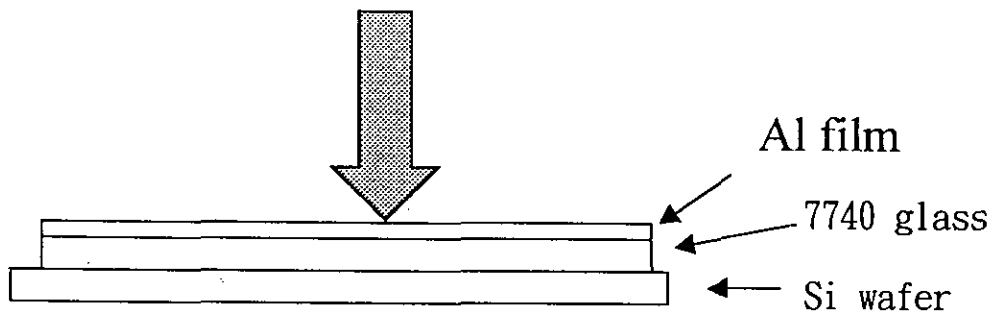
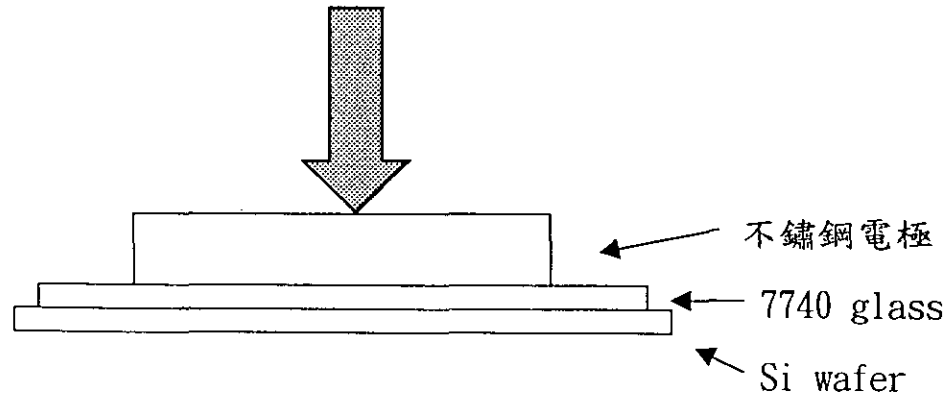
圖三 鈦/銀/氯化銀參考電極之Nernstian響應



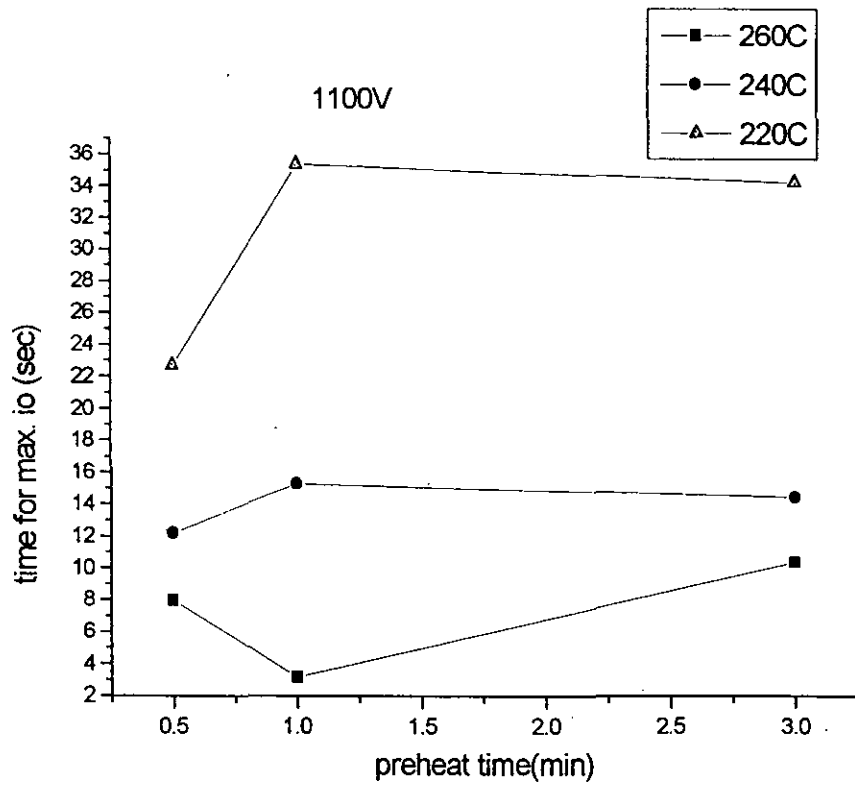
圖四 MTOSFET之電流電壓曲線及崩潰電壓



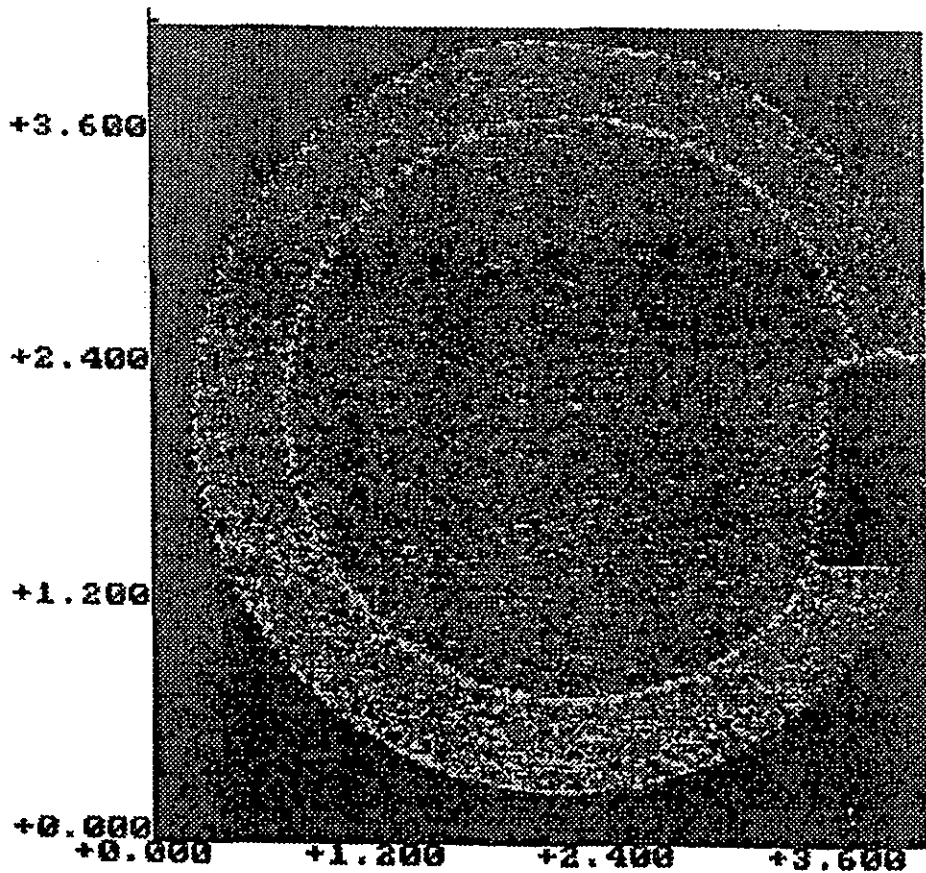
續圖四 MTOSFET 氧氣退火前後之臨界電壓粹取



圖五 Anodic Bonding 之結構與輸出電流圖

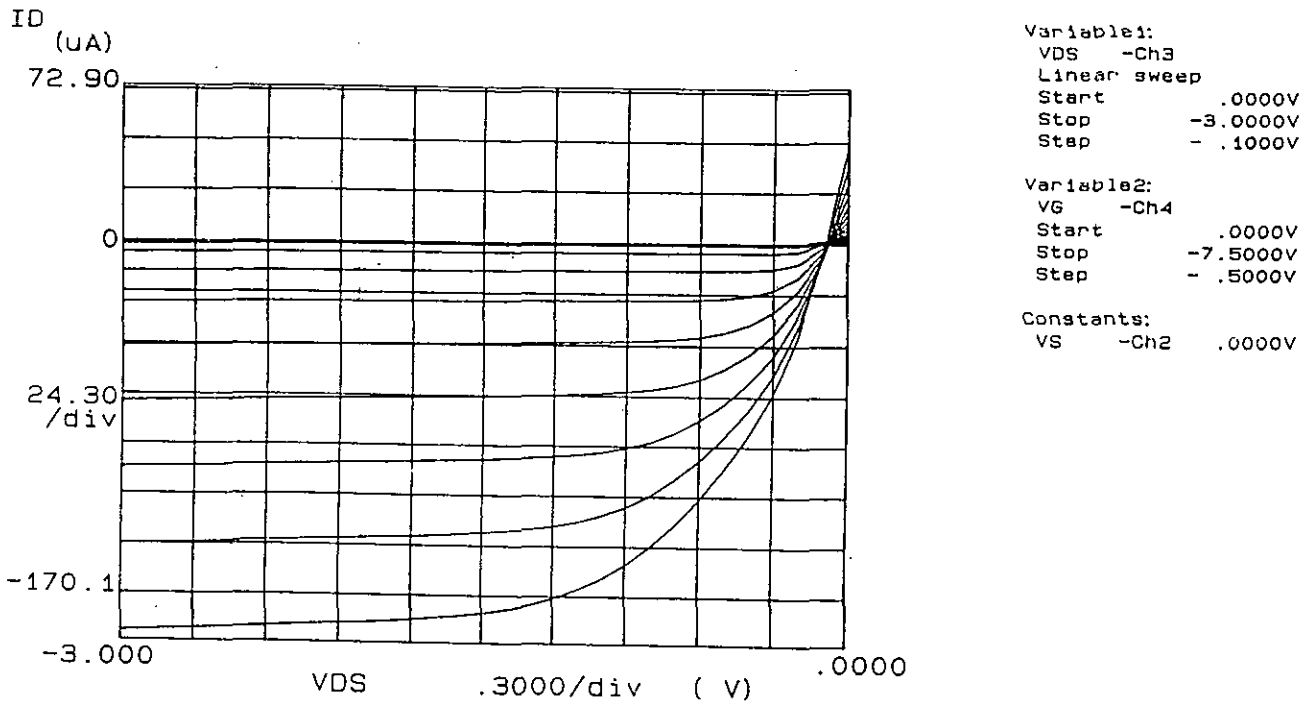


圖六 電流上升時間對於溫度及glass預熱時關係圖

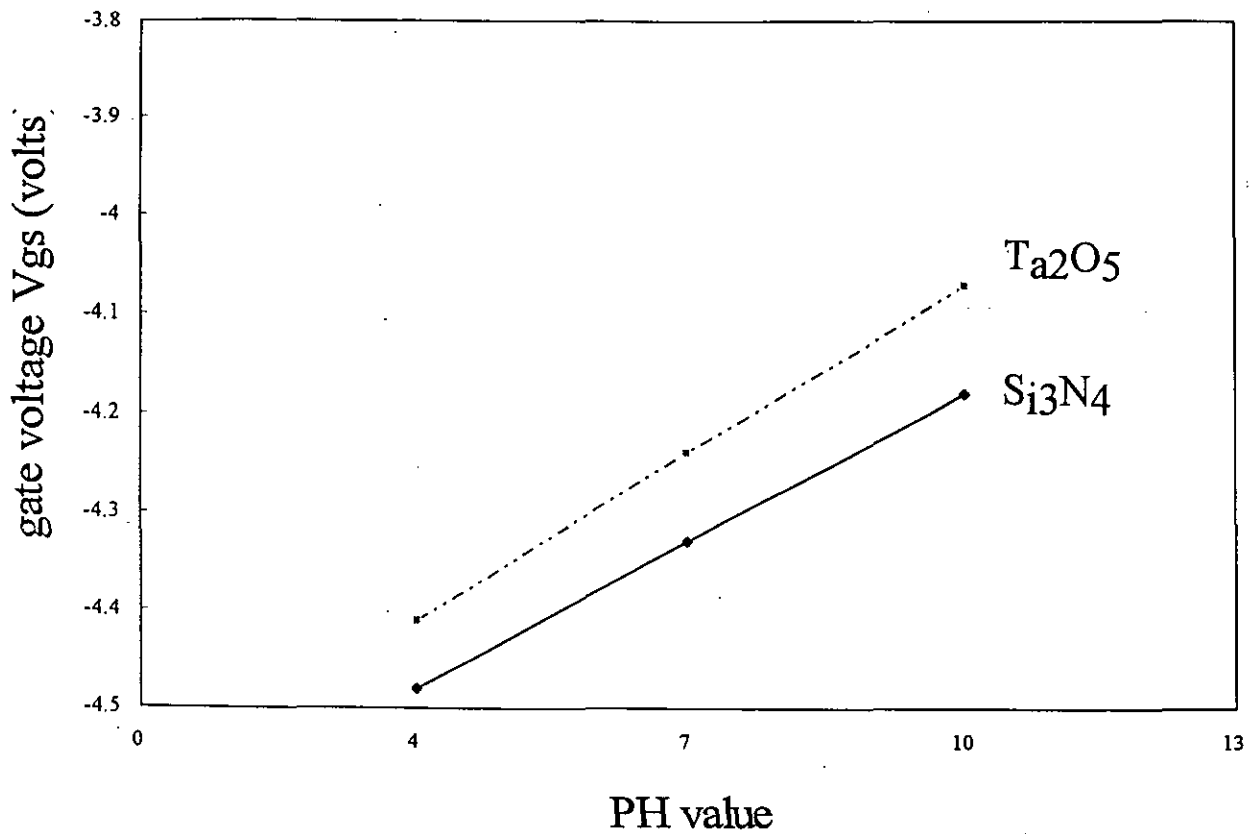


圖七 Anodic Bonding後超音波掃瞄 (C-SCAN)量測

ISFET CHARACTERISTICS ----PH=7 W/L=400/25



圖八 背接式離子選擇性場效電晶體的 I_{ds} - V_{ds} 曲線



圖九 背接式離子選擇性場效電晶體的酸鹼靈敏度(PH-sensitivity)