TRƯỜNG ĐẠI HỌC SÀI GÒN
TẠP CHÍ KHOA HỌC
ĐẠI HỌC SÀI GÒN
ISSN 1859 - 3208
Số 85 (02/2023)

SAIGON UNIVERSITY
SCIENTIFIC JOURNAL
OF SAIGON UNIVERSITY
No. 85 (02/2023)

Email: tcdhsg@sgu.edu.vn ; Website: http://sj.sgu.edu.vn/

THIẾT KẾ VÀ CHẾ TẠO LINH KIỆN CẢM BIẾN pH-ISFET SỬ DỤNG MÀNG NHẠY $SINx/SIO_2$ ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ MEMS

Design and fabrication of pH-ISFET sensor using $SiNx/SiO_2$ sensing membrane utilizing MEMS technology

Hoàng Bá Cường[(1)], Trần Duy Hoài[(1)], Nguyễn Thanh Phương[(1)], Đào Minh Tuấn[(1)], Trịnh Xuân Thắng[(1)*]

[(1)]Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao

TÓM TẮT

Những tiến bộ trong vi chế tạo và công nghệ vật liệu đã cho phép các nhà khoa học thu nhỏ hệ thống cảm biến pH dựa trên các loại đế khác nhau; tuy nhiên độ bền và khả năng tích hợp trong mạch điện tử còn hạn chế. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thiết kế và chế tạo linh kiện cảm biến pH-ISFET ứng dụng công nghệ vi cơ điện tử MEMS. Cực cổng của ISFET được thay thế bởi lớp màng SiN_x/SiO_2 được lắng đọng bằng phương pháp PECVD. Quy trình chế tạo sử dụng bộ 8 *mask* và trong quá trình đo kiểm, màng nhạy ion và điện cực tham chiếu cùng được nhúng trong dung dịch pH và đánh giá đặc tuyến I_{ds}-V_{ds} và I_{ds}-V_{gs} để xác định đặc tính của cảm biến pH-ISFET. Kết quả cho thấy cảm biến pH-ISFET có thể sử dụng đo pH dung dịch với độ nhạy khoảng 22.7mV/pH.

Từ khóa: *cảm biến pH, ISFET, MEMS*

ABSTRACT

The recent advances in microfabrication and materials engineering have allowed miniaturized pH sensing systems based on various substrates; however the reliability and integration with electronics remained challenging. In this work, we designed and developed a miniaturized pH based on ion-sensitive field-effect-transistor utilizing MEMS technology. The gate of ISFET is replaced by SiN_x/SiO_2 sensing membrane layer that has been deposited using PECVD to cover the gate. The overall process has 8 mask levels and the electrical test, both exposed membrane of ISFET and reference electrode were immersed in pH solution to measure I_{ds}-V_{ds} (drain current-drain voltage) and I_{ds}-V_{gs} (drain current-gate voltage) characteristics in order to identify the ISFET behavior. The results have shown that the pH-ISFET sensor can be employed to measure the pH of solution and the pH sensitivity is about 22.7mV/pH.

Keywords: *pH sensor, ISFET, MEMS*

1. Giới thiệu

Cảm biến pH với điện cực không chứa thủy tinh dựa trên cấu trúc transistor hiệu ứng trường nhạy ion (ISFET – Ion Selective Field Effect Transistor) có xuất xứ từ transistor hiệu ứng trường oxit kim loại – bán dẫn (MOSFET – Metal – Oxide – Semiconductor Field-Effect Transistor),

*Tác giả liên hệ: thang.trinhxuan@shtplabs.org

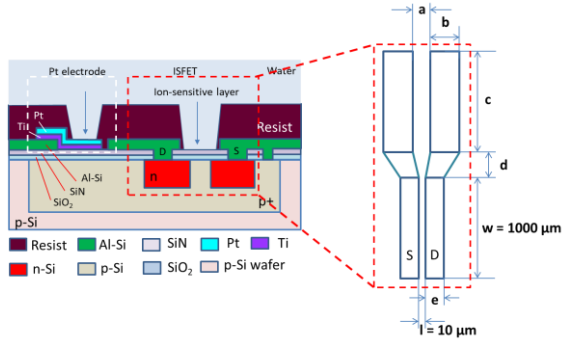
trong đó điện cực cổng được thay thế bởi lớp màng nhạy ion. ISFET được đề xuất vào năm 1970 bởi Piet Bergveld [1, 2], khi đó nó là linh kiện đầu tiên kết hợp giữa transitor MOS và điện cực thủy tinh được ứng dụng để đo các hoạt tính của ion trong môi trường điện hoá và sinh vật học. ISFET là loại linh kiện tương thích với công nghệ bán dẫn CMOS và có khả năng tích hợp cao trong hệ thống *lab-on-chip* điện hoá.

ISFET được sử dụng làm cảm biến pH trong đó điện cực cổng được thay thế bởi điện cực tham chiếu, và dung dịch cần đo được đưa vào giữa điện cực tham chiếu này và lớp oxit điện môi, bản chất của lớp oxit điện môi là loại vật liệu chức năng nhạy ion H^+, ví dụ như SiO_2, $SiNO_x$, Al_2O_3 hoặc Ta_2O_5 [3-6]. Trong trường hợp linh kiện ISFET được sử dụng trong các ứng dụng khác để phát hiện ion khác theo yêu cầu thì có thể thêm 1 lớp màng vật liệu chức năng chọn lọc ion ở phía trên của lớp màng oxit. Trong đầu đo pH dạng ISFET, sự thay đổi độ pH trong dung dịch mẫu làm biến đổi thế bề mặt của lớp oxit điện môi (thông qua phản ứng trao đổi ion), dẫn tới làm thay đổi V_T và dòng điện cực máng I_{ds}. Có hai chế độ hoạt động của ISFET thường được sử dụng (trong cả hai chế độ này, điện áp V_{ds} đều được giữ không đổi). Trong chế độ hoạt động thứ nhất, V_{gs} được duy trì không đổi, khi đó sự thay đổi giá trị pH tại cực cổng (gate) sẽ dẫn tới sự thay đổi giá trị điện áp ngưỡng V_T, do đó giá trị của I_{ds} sẽ thay đổi [7]. Dựa vào sự thay đổi của I_{ds} khi V_{gs} được duy trì không đổi, giá trị pH của dung dịch sẽ được xác định. Trong chế độ hoạt động thứ hai, dòng điện I_{ds} được duy trì không đổi thông qua mạch phản hồi, khi đó giá trị V_{gs} sẽ cần phải thay đổi để duy trì dòng I_{ds}. Sự thay đổi này của V_{gs} phụ thuộc trực tiếp vào sự thay đổi của V_T. Do đó, giá trị của pH sẽ được xác định thông qua giá trị V_{gs} dùng để duy trì dòng I_{ds} không đổi [8]. Trong cả hai trường hợp thì mạch đo không cần thiết phải có đặc tính về trở kháng cao như đối với đầu đo sử dụng điện cực thuỷ tinh.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất cấu trúc linh kiện cảm biến pH-ISFET với lớp màng điện môi SiN_x có độ bền cao với môi trường xung quanh và có dòng rò nhỏ phù hợp với việc chế tạo linh kiện cảm biến pH có độ đồng đều và độ tuyến tính cao, qua đó ứng dụng trong các hệ quan trắc tự động pH trong môi trường nước tại Thành phố Hồ Chí Minh.

2. Thực nghiệm

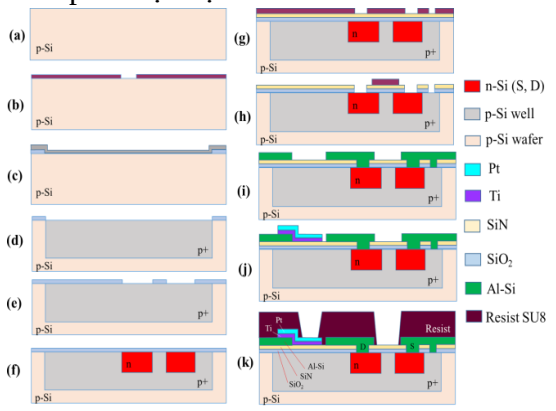
Cấu trúc linh kiện cảm biến pH-ISFET được đề xuất như hình 1 với kích thước chip là 3×3mm trong đó độ dài kênh dẫn (màng nhạy ion) của ISFET là 10µm, vật liệu nhạy ion SiO_2 được nghiên cứu thay thế bằng vật liệu SiN_x với chiều dày ~100nm nhằm tăng độ nhạy của cảm biến. Chiều dày lớp đệm SiO_2 là 60-80nm, lớp điện cực Al ~300nm và lớp điện cực Pt/Ti là 100/50nm đóng vai trò là điện cực tham chiếu tích hợp cùng chip cảm biến ISFET.



Hình 1. *Cấu trúc linh kiện cảm biến pH-ISFET*

Linh kiện ISFET và điện cực Pt/Ti được chế tạo dựa trên quy trình công nghệ

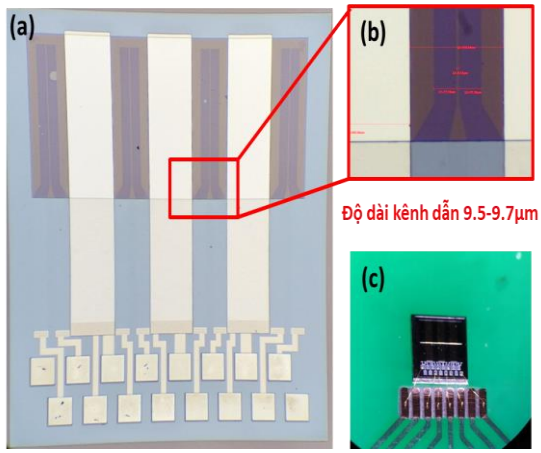
vi cơ điện tử MEMS tại phòng sạch thuộc Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao. Quy trình thực nghiệm bao gồm thiết kế bộ mask, quy trình chế tạo, đo kiểm và đánh giá đặc tính linh kiện ISFET. Bộ 8 mặt nạ sử dụng trong quá trình quang khắc bao gồm: (i) Mặt nạ dấu so *mask*, (ii) Mặt nạ giếng bán dẫn loại p, (iii) mặt nạ pha tạp loại n cho cực nguồn (S) và cực máng (D), (iv) mặt nạ mở cửa sổ tiếp xúc, (v) mặt nạ phủ lớp nhạy ion, (vi) mặt nạ ăn mòn điện cực Al, (vii) mặt nạ phủ lớp Pt/Ti, và (viii) mặt nạ phủ lớp *epoxy* bảo vệ ISFET, trong đó từng mặt nạ được thiết kế để căn chỉnh chính xác với mặt nạ trước đó và được chế tạo sử dụng máy *Mask Maker Dilase 650*. Quy trình chế tạo hoàn chỉnh ISFET bao gồm các bước tương tự như quy trình chế tạo MOSFET tiêu chuẩn và thêm bước chế tạo lớp màng nhạy SiN_x và điện cực Pt/Ti được thể hiện như hình 2. Quy trình chế tạo sử dụng công nghệ MEMS bao gồm 11 bước chính trên phiến p-Si (100) trong đó sử dụng bộ 8 mặt nạ. Các bước chính trong quy trình chế tạo bao gồm oxy hóa khô/ướt, pha tạp loại n và p, ăn mòn khô/ướt, tạo lớp ôxít trên cực cửa và phủ lớp màng SiN_x bằng phương pháp PECVD, phủ điện cực Pt/Ti, *lift-off*, *Drive-in* và phủ điện cực Al.



Hình 2. *Quy trình chế tạo hoàn chỉnh linh kiện cảm biến pH-ISFET*

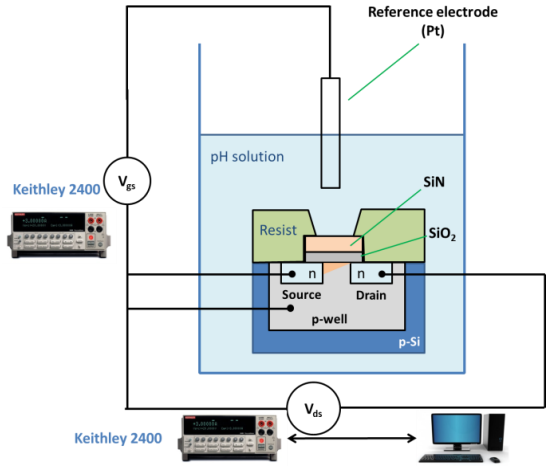
3. Kết quả và thảo luận

Hình 4 thể hiện hình ảnh kính hiển vi quang học *chip* linh kiện cảm biến pH-ISFET thu được sau khi hoàn thành quy trình chế tạo, trong đó độ dài kênh dẫn thu được có kích thước là 9.5-9.7µm. Độ dài kênh dẫn thu được từ 9.5-9.7µm là do trong quá trình khuếch tán phốt pho tạo cực nguồn và cực máng, sự khuếch tán các nguyên tử tạp chất phốt pho còn xảy ra theo phương ngang dẫn đến độ dài kênh dẫn thu hẹp so với thiết kế ban đầu là 10µm và linh kiện cảm biến pH-ISFET vẫn đảm bảo hoạt động bình thường. Sau khi hoàn thành chế tạo *chip* linh kiện ISFET được gắn lên bản mạch PCB để kết nối với mạch ngoài và đo sự thay đổi pH trong dung dịch (Hình 3c).



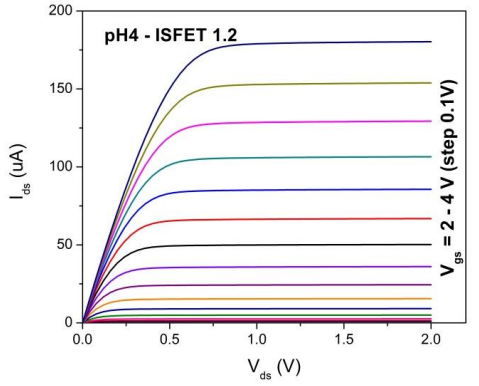
Hình 3. *Chip linh kiện cảm biến pH-ISFET*

Để khảo sát sự thay đổi giữa nồng độ pH và dòng điện I_{ds} của cảm biến, nhóm nghiên cứu đã xây dựng hệ đo chuẩn sử dụng *Semiconductor analyzer Keithley 2400* để xác định sự thay đổi giữa nồng độ pH (pH4, pH7, và pH10) và điện áp ra V_{gs} của cảm biến. Hình 4 thể hiện sơ đồ hệ đo ISFET.

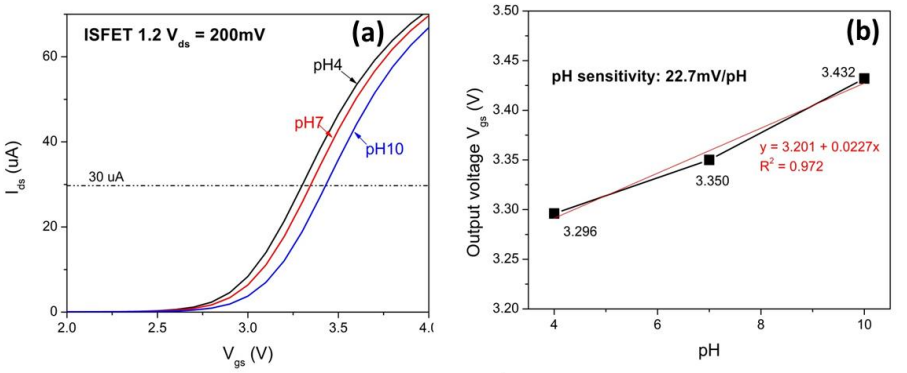


Hình 4. *Sơ đồ hệ đo kiểm đặc tuyến IV của lSFET*

Hình 5 thể hiện đặc tuyến I_{ds}-V_{ds} của linh kiện pH-ISFET với điện áp V_{gs} tăng từ 2-4V. Với điện áp V_{gs} thay đổi trong khoảng từ 2-4V, dòng điện I_{ds} thay đổi khi điện áp V_{ds} thay đổi từ 0 đến 1V. Hình 5 cho thấy khi điện áp V_{gs} tăng sẽ dẫn đến giá trị dòng điện I_{ds} tăng tương ứng, dòng điện I_{ds} chạy qua ISFET có thể được tăng cường bằng cách tăng giá trị điện áp lên cực cửa, sau khi điện áp V_{ds} đạt tới một giá trị nhất định dòng I_{ds} đạt trạng thái bão hòa, điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết. Hình 6 thể hiện đặc tuyến I_{ds}-V_{gs} của linh kiện ISFET, trong đó chỉ rõ điện áp V_{gs} tăng dần sẽ điều chỉnh giá trị dòng điện I_{ds}. Khi cố định giá trị V_{ds} = 200mV, điện áp ra V_{gs} thay đổi theo nồng độ pH của dung dịch và cho giá trị độ nhạy khoảng 22.7 mV/pH là độ dốc của đường tuyến tính giá trị điện áp V_{gs} thay đổi theo độ pH của dung dịch như hình 6b. Độ nhạy pH của linh kiện cảm biến pH-ISFET thu được nhỏ hơn giá trị được tính toán theo công thức *Nernst* [9] có thể do sự suy giảm về chất lượng bề mặt của lớp màng SiN_x/SiO_2 trong quá trình chế tạo và có thể cải thiện trong tương lai.



Hình 5. *Đặc tuyến I_{ds}-V_{ds} của linh kiện cảm biến pH-ISFET*



Hình 6. *Đặc tuyến I_{ds}-V_{gs} và độ nhạy của cảm biến pH-ISFET*

4. Kết luận

Linh kiện cảm biến pH-ISFET đã được thiết kế và chế tạo thành công tại Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao. Quy trình hoàn chỉnh gồm 73 bước được thực hiện và thu được *chip* linh kiện pH-ISFET với độ nhạy 22.7 mV/pH. Độ nhạy pH của linh kiện cảm biến pH-ISFET thu được nhỏ hơn giá trị được tính toán theo công thức *Nernst* có thể do sự suy giảm về chất lượng bề mặt của lớp màng SiN_x/SiO_2 trong quá trình chế tạo. Dựa vào những kết quả thực nghiệm thu được, linh kiện cảm biến pH hoàn toàn có thể hướng đến các ứng dụng quan trắc môi trường nước tại Thành phố Hồ Chí Minh.

5. Lời cảm ơn

Dự án được tài trợ bởi Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh thông qua Hợp đồng số 119/2019/HĐ-SKHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] C. Toumazou, P. Georgiou, Piet Bergveld-40 years of ISFET technology: From neuronal sensing to DNA sequencing, *Electronics Letters*, 47 (2011) S7-S12.

[2] P. Bergveld, Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, (1970) 70-71.

[3] A.S. Poghossian, Method of fabrication of ISFET-based biosensors on an Si–SiO2–Si structure, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 44 (1997) 361-364.

[4] D. Sadighbayan, M. Hasanzadeh, E. Ghafar-Zadeh, Biosensing based on field-effect transistors (FET): Recent progress and challenges, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 133 (2020) 116067.

[5] N. Kumar, D. Bhatt, M. Sutradhar, S. Panda, Interface mechanisms involved in a-IGZO based dual gate ISFET pH sensor using Al2O3 as the top gate dielectric, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 119 (2020) 105239.

[6] J.C. Chou, Y.S. Li, J.L. Chiang, Simulation of Ta2O5-gate ISFET temperature characteristics, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 71 (2000) 73-76.

[7] C.R. Hoffmann, M.R. Haskard, D.E. Mulcahy, Development of ion-sensitive field effect transistors for pH and ionic concentration measurement, *Microelectronics Journal*, 15 (1984) 31-43.

[8] C.-E. Lue, T.-C. Yu, C.-M. Yang, D.G. Pijanowska, C.-S. Lai, Optimization of Urea-EnFET Based on Ta2O5 Layer with Post Annealing, *Sensors*, 11 (2011) 4562-4571.

[9] S. Karastogianni, S. Girousi, S. Sotiropoulos, pH: Principles and Measurement, *Encyclopedia of Food and Health*, 4 (2016) 333-338.

Ngày nhận bài: 12/09/2022 Biên tập xong: 14/11/2022 Duyệt đăng: 14/12/2022