

МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ НАНО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 538.975; 681.327.11; 53-084; 57-088

КРЕМНИЕВЫЕ НАНОПРОВОЛОЧНЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ БИОСЕНСОРОВ*

О. В. Наумова, Б. И. Фомин, Л. Н. Сафронов, Д. А. Насимов,
М. А. Ильницкий, Н. В. Дудченко, С. Ф. Девятова, Э. Д. Жанаев,
В. П. Попов, А. В. Латышев, А. Л. Асеев

*Институт физики полупроводников СО РАН им. А. В. Ржанова,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: naumova@ispr.nsc.ru*

Разработан метод наноструктурирования слоев кремний-на-изоляторе (КНИ) на основе газового травления в XeF_2 или $\text{SF}_6:\text{CFCl}_3$ для формирования КНИ-нанопроволочных структур. На его основе изготовлены и исследованы характеристики КНИ-нанопроволочных транзисторов (КНИ НПТ) с открытыми каналами, используемыми в качестве сенсорных элементов электронных детекторов. Показано, что предложенный способ изготовления нанопроволок не требует проведения высокотемпературных операций для удаления дефектов после наноструктурирования слоев КНИ, чувствительность КНИ НПТ к тестовым молекулам белка BSA (Bovine Serum Albumin) составляет 10^{-15} моль/л, что в настоящее время является одним из лучших показателей для нанопроволочных биосенсоров.

Ключевые слова: кремний-на-изоляторе, нанопроволоки, белки, бычий сывороточный альбумин.

Введение. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию и использованию различного рода нанопроволок (НП) в качестве высокочувствительных биохимических сенсоров. Принцип действия такого сенсора основан на модуляции проводимости НП при осаждении на ее поверхность заряженной частицы (либо экранировании адсорбируемой частицей (АЧ) заряда, окружающего нанопроволоку раствора). При этом детектируемая частица действует как локальный виртуальный затвор [1–4]. Если ширина области обеднения, индуцированной АЧ, сопоставима с размерами нанопроволоки, достигается чувствительность сенсорного элемента на уровне единичной частицы на проволоку. Это определяет основное требование к линейным размерам НП — от сотен до единиц нанометров в зависимости от типа детектируемой частицы (от вирусов до ДНК).

Для увеличения чувствительности нанопроволочного сенсора его покрывают специальным слоем, увеличивающим адсорбционную способность тестируемых частиц. Ведутся исследования по созданию и сенсбилизации массива нанопроволок с целью увеличения чувствительности и селективной адсорбции частиц из биораствора сложного состава. Такой кристалл с массивом функционализированных сенсорных элементов со встроенной схемой управления и жидкостной ячейкой, обеспечивающий транспорт биораствора к НП, можно рассматривать как электронный биосенсор, чрезвычайно перспективный для использования в области медицинской экспресс-диагностики. Одна из ключевых проблем при изготовлении таких кристаллов — совместимость процессов формирования периферии (схем управления и обработки информации) и сенсорных элементов (нанопроволок).

*Работа выполнена при частичной поддержке Федерального центра научно-технических программ (грант № 02.513.11.3057).

Среди широкого класса различных материалов и методов изготовления нанопроволочных сенсоров наиболее перспективными являются НП на нанослоях кремний-на-изоляторе (КНИ), изготавливаемые с помощью латерального наноструктурирования КНИ. Известные способы наноструктурирования слоев КНИ основаны на использовании реакционно-ионного травления (РИТ) и анизотропного жидкостного травления [2]. Недостатком РИТ является введение радиационных дефектов, ведущее к деградации исходных параметров КНИ, следовательно, чувствительности сенсорного элемента. Анизотропное жидкостное травление предъявляет особо жесткие требования к качеству окисной маски и скрытого окисла структур КНИ, а также имеет ограничения при формировании массива нанопроволок. Поэтому целью данной работы является разработка низкотемпературного способа наноструктурирования КНИ, максимально совместимого с КМОП-технологией. Для этого были созданы КНИ НПТ: формирование сенсорного элемента проводилось с использованием газового травления на последней стадии технологического маршрута производства транзисторов (после проведения всех высокотемпературных операций). Параметры подложек КНИ и НПТ на их основе определялись из сток-затворных и сток-истоковых характеристик, измеряемых после изготовления транзисторов и после иммобилизации тестовых молекул белка на свободную поверхность КНИ НПТ.

Эксперимент по изготовлению КНИ НПТ проводился с использованием структур кремний-на-изоляторе с толщиной скрытого окисла 300 нм, толщина отсеченного слоя кремния составляла 15–40 нм. Подложки КНИ изготавливались по технологии, разработанной в Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН [5]. Особенность примененных в данной работе структур заключается в том, что граница раздела отсеченный слой кремния — скрытый окисел является границей сращивания. Исходные структуры КНИ с толщиной слоя кремния 400–500 нм имели n -тип проводимости, что определяло режим работы КНИ НПТ в аккумуляции электронов и, следовательно, более высокие значения подвижности, чем на дырочном канале.

Подвижность носителей заряда в применяемых структурах КНИ находилась из затворных характеристик тестовых МОП-транзисторов с длиной канала 20 мкм, произведенных по стандартной КМОП-технологии на КНИ с толщиной отсеченного слоя кремния 400 нм. Подложка структур КНИ использовалась в качестве затвора для формирования инверсионного канала вблизи границы сращивания. Из затворных характеристик $I_{ds} - V_g$ по предложенному в работах [6, 7] алгоритму определялась зависимость подвижности носителей заряда от эффективного электрического поля $\mu(E_{\text{eff}})$.

Уменьшение толщины отсеченного слоя кремния от исходной до 15–40 нм осуществлялось проведением последовательного цикла операций: термическое окисление — удаление окисла в плавиковой кислоте. На основе нанометровых слоев кремния с помощью оптической литографии были изготовлены КНИ-транзисторы, состоящие из областей стока—истока, соединенных между собой полоской кремния (длина 10 мкм, ширина 3 мкм). Изображение КНИ-транзистора, полученное в оптическом микроскопе, представлено на рис. 1, *a*. Линейные размеры центральной части КНИ-транзистора были доведены до 50–500 нм (рис. 1, *b*) методом латерального наноструктурирования КНИ с использованием электронной литографии и газового травления. Электронная литография (применялся литограф Raith-150) в сочетании с газовым (в XeF_2) или плазмохимическим травлением (в $\text{SF}_6:\text{CFCl}_3$) проводилась на заключительном этапе изготовления КНИ НПТ (после формирования контактов), что не предусматривало проведения высокотемпературных отжигов для устранения дефектов, вводимых при наноструктурировании КНИ. В ходе плазмохимического травления для минимизации радиационных нарушений смещение подложки относительно плазмы не превышало 10 В. Это позволило реализовать условия, близкие к газовому травлению.

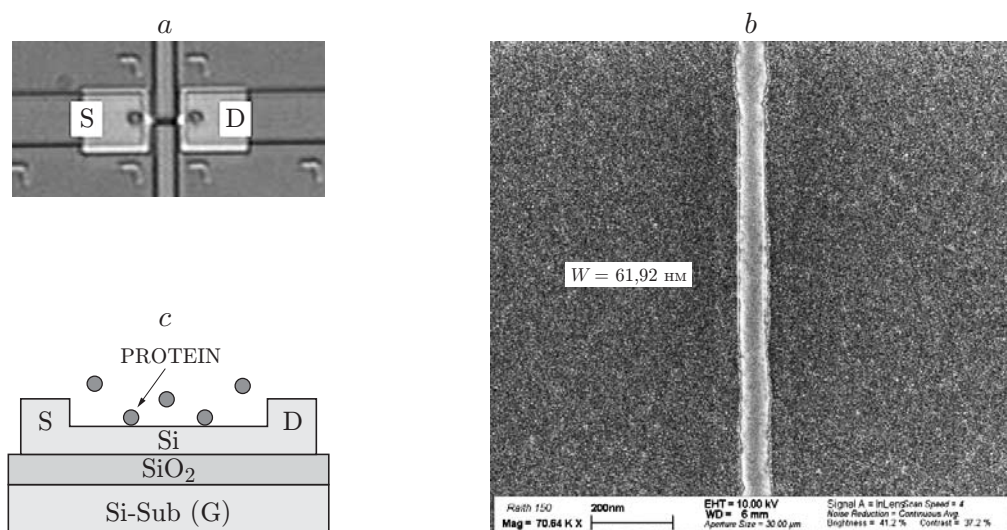


Рис. 1. Изображение КНИ НПТ с открытым каналом (нанопроволокой, соединяющей области стока D и истока S): a — в оптическом микроскопе (подложка структур КНИ используется в качестве затвора G); b — в электронном микроскопе (центральная часть НПТ); c — схема осаждения молекул белка на КНИ НПТ

Для создания омических контактов (областей стока—истока) к нанометровым слоям КНИ применялось:

- 1) нанесение методом LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) пленки поликристаллического кремния толщиной 250 нм;
- 2) легирование фосфором (бором) пленки поликристаллического кремния;
- 3) активация примеси при 950 °С;
- 4) нанесение пленки алюминия;
- 5) постметаллизационный отжиг при температуре 420 °С.

КНИ НПТ были изолированы друг от друга пленкой двуоксида кремния, полученной пиролизом тетраэтоксисилана (teos) в LPCVD-процессе. Такая пленка допускает многократное экспонирование биосенсоров в различных растворах. Для тестовых испытаний КНИ НПТ была разработана жидкостная ячейка, обеспечивающая микропоток биохимической жидкости к чипу с КНИ НПТ (рис. 2).

Чувствительность КНИ НПТ в качестве сенсоров биочастиц была определена на тестовых молекулах бычьего сывороточного альбумина (BSA — Bovine Serum Albumin) в буфере PBS (Phosphate-Buffered Saline) (KH_2PO_4) с pH 7,4 при его толщине 5 мм. Схема иммобилизации белка представлена на рис. 1, c . По сдвигу напряжения плоских зон V_{fb} , определяемых из $I_{ds} - V_g$ характеристик КНИ НПТ до и после осаждения белка, при известной емкости скрытого диэлектрика структур КНИ C_{ox} определялся эффективный заряд, накапливаемый на поверхности НП после адсорбции молекул белка [8]:

$$\Delta Q = C_{ox}(V_g - V_{fb})/q. \quad (1)$$

Здесь q — заряд электрона.

Результаты эксперимента и обсуждение. Зависимости подвижности электронов и дырок вблизи границ раздела кремний — скрытый окисел от эффективного электрического поля для МОП-транзисторов на слоях кремния толщиной 400 нм представлены на рис. 3. Для сравнения приведены универсальные зависимости $\mu(E_{\text{эф}})$ для МОП-транзисторов на объемном кремнии [7].

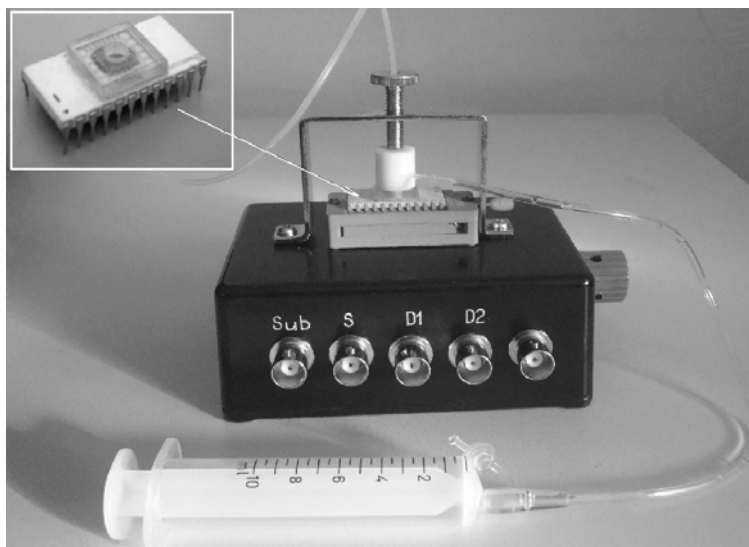


Рис. 2. Микрожидкостная ячейка, обеспечивающая транспорт биочастиц к КНИ НПТ (на фрагменте изображен чип с КНИ НПТ)

Хорошо известно, что для систем Si/SiO₂ (МОП-транзисторов на объемном кремнии) с увеличением напряженности эффективного электрического поля, перпендикулярно направленного к границе раздела, подвижность носителей заряда уменьшается. Механизмами, ответственными за деградацию подвижности носителей заряда, считаются кулоновское рассеяние (в том числе на поверхностных состояниях границы раздела), фоновое рассеяние и рассеяние на микрорельефе границы Si/SiO₂ (перечислены по мере увеличения их вклада в деградацию подвижности с увеличением E_{eff}). Из рис. 3 видно, что зависимости $\mu(E_{eff})$ для структур КНИ МОП-транзисторов имеют тот же характер, что и для МОП-транзисторов на объемном кремнии. Это позволяет сделать вывод, что структуры отсеченного слоя кремния и скрытой границы раздела Si/SiO₂ (границы сращивания

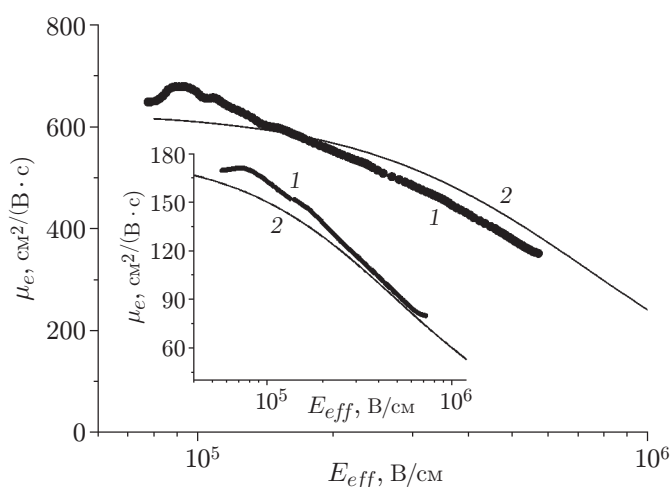


Рис. 3. Зависимости подвижности электронов (и дырок — на фрагменте) от эффективного электрического поля: кривая 1 — вблизи границы раздела кремний — скрытый окисел для КНИ МОП-транзисторов на слоях кремния толщиной 400 нм, 2 — для МОП-транзисторов на объемном кремнии

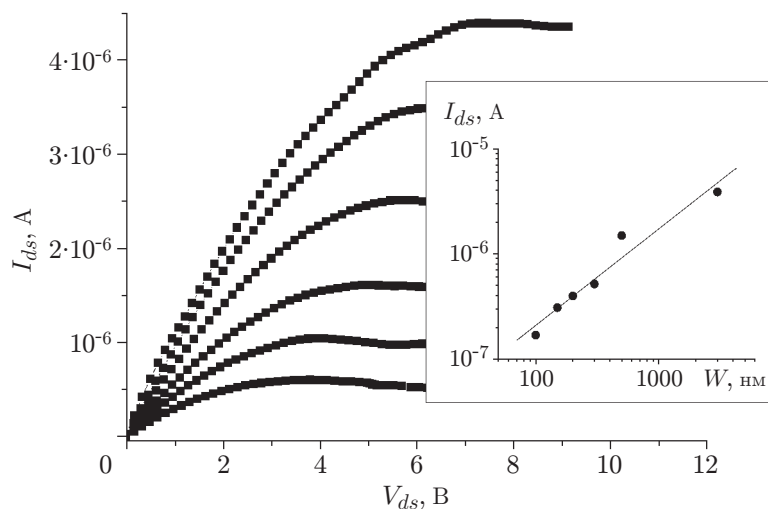


Рис. 4. Сток-источковые зависимости 100 нм КНИ НПТ после наноструктурирования при $V_g = (32-42)$ В с шагом 2 В. На фрагменте показана зависимость тока от ширины КНИ-проволоки (точки — экспериментальные значения, линия — аппроксимация зависимости I_{ds} от W)

для исходных структур КНИ, используемых в работе) не уступают по качеству системам Si/SiO₂ на объемном кремнии.

Сток-затворные зависимости $I_{ds} - V_{ds}$ для нанопроволочного транзистора с толщиной проволоки 15 нм и шириной 100 нм показаны на рис. 4. Измерения выполнены после операции плазмохимического травления пленки КНИ без проведения каких-либо отжигов для устранения дефектов. На фрагменте приведены зависимости тока I_{ds} от ширины КНИ-проволок W , измеренные при напряжении на подложке $V_g = 80$ В и напряжении сток—исток $V_{ds} = 0,15$ В. Линейная зависимость тока I_{ds} от ширины КНИ-проволок свидетельствует, что используемый метод латерального структурирования не приводит к деградации параметров нанослоя кремния и скрытого окисла.

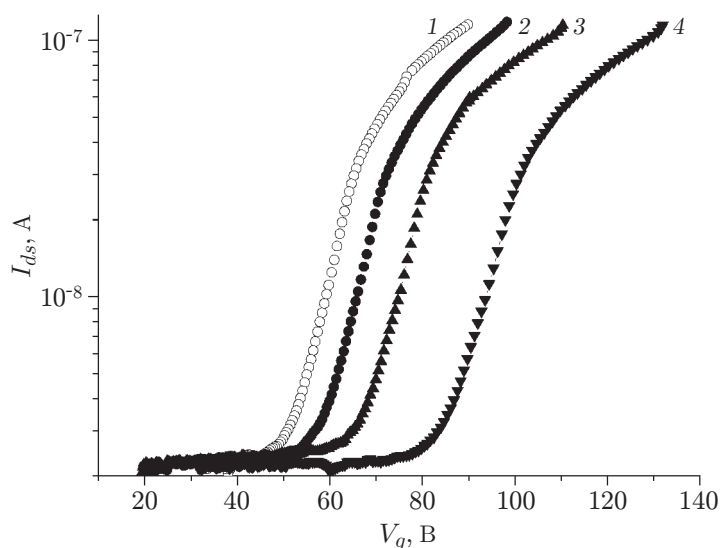


Рис. 5. Сток-затворные характеристики КНИ НПТ до (кривая 1) и после (кривые 2–4) осаждения молекул BSA. Содержание BSA в буферном растворе: кривая 2 — 10^{-15} моль/л, кривая 3 — 10^{-14} моль/л, кривая 4 — 10^{-13} моль/л

Затворные характеристики КНИ НПТ (ширина проволоки 100 нм, толщина 15 нм), измеренные до и после осаждения тестовых молекул белка с различной концентрацией BSA в буферном растворе, приведены на рис. 5. Видно, что транзисторы чувствительны к концентрации белка в PBS на уровне 10^{-14} – 10^{-15} моль/л. Проводимость КНИ НПТ при фиксированном напряжении на затворе V_g уменьшается с увеличением концентрации белка. Поскольку в растворах с $\text{pH} > 5$ молекулы BSA отрицательно заряжены [9], то уменьшение проводимости n -Si-нанопроволок при накоплении отрицательно заряженных частиц на их поверхности является закономерным. Сдвиг затворных характеристик с увеличением концентрации молекул белка в буферном растворе позволяет оценить эффективный заряд молекул BSA, адсорбируемых на поверхности КНИ. Величина заряда составляет $4,5 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ для минимальной концентрации белка 10^{-15} моль/л (600 молекул BSA на кубический миллиметр). Отметим, что более высокие значения чувствительности (на уровне $7 \cdot 10^{-17}$ моль/л) были получены только в работе [2] при осаждении молекул белка стрептавидина на поверхность КНИ НПТ, предварительно функционализированную биотином.

Заключение. В данной работе предложен оригинальный, совместимый с КМОП-технологией, низкотемпературный способ наноструктурирования слоев КНИ на основе газового травления. Результаты работы подтверждают перспективность использования предложенного способа для формирования высокочувствительных сенсорных элементов электронных биодетекторов на основе КНИ НПТ, предназначенных для ранней диагностики и лечения опасных (вирусных, онкологических) заболеваний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Patolsky F., Zheng G., Lieber Ch. M.** Nanowire-based biosensors // *Anal. Chem.* 2006. **78**. P. 4261–4269.
2. **Stern E., Klemic J. F., Routenberg D. A. et al.** Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires // *Nature*. 2007. **445**. P. 519–522.
3. **Elfstrom N., Linnros J.** Biomolecule detection using a silicon nanoribbon: accumulation mode versus inversion mode // *Nanotechnology*. 2008. **19**. P. 235201.
4. **Morrow T. J., Li M., Kim J. et al.** Programmed assembly of DNA-coated nanowire devices // *Science*. 2009. **323**. P. 52.
5. **Попов В. П., Французов А. А., Антонова И. В. и др.** Свойства структур и приборов на кремний-на-изоляторе // *ФТП*. 2001. **35**, вып. 9. С. 1075–1083.
6. **Liang M. S., Choi J. Y., Ko P. K., Hu Ch.** Inversion-layer capacitance and mobility of very thin gate-oxide MOSFET's // *IEEE Trans. Electron Devices*. 1986. **33**, Is. 3. P. 409–413.
7. **Chen K., Wann H. C., Dunster J. et al.** MOSFET carrier mobility model based on gate oxide thickness, threshold and gate voltages // *Solid-State Electron*. 1996. **39**, N 10. P. 1515–1518.
8. **Cristoloveanu S., Munteanu D., Liu M.** A review of the pseudo-MOS transistor in SOI wafers: Operation, parameter extraction, and applications // *IEEE Trans. Electron Devices*. 2000. **47**, N 5. P. 1018–1027.
9. **Böhme U., Scheler U.** Effective charge of bovine serum albumin determined by electrophoresis NMR // *Chem. Phys. Lett.* 2007. **435**, N 46. P. 342–345.

Поступила в редакцию 19 мая 2009 г.