

第一章 绪论

1.1 引言

所谓传感器,是指能感受规定的被测量并按一定规律转换成可用输出信号的器件或装置。传感器技术、通信技术和计算机技术,被称为现代信息技术的三大技术基础。作为信息技术系统的“感官”、“神经”和“大脑”,分别对信息进行获取、传输和分析处理。上个世纪 60 年代以来,通信技术和计算机技术都得到了极大的发展,与之相比,传感器技术却发展缓慢,一定程度上制约了信息技术的发展,被称为信息技术发展的瓶颈。

生物传感技术是一门交叉学科技术,涉及到生命科学、化学和微纳电子学等学科领域。生物传感器是一种利用具有生物活性的材料作为分子识别元件,与待测试样中的待测物发生相互反应,并通过传感元件将其生物化学信号转换成可量信号的检测装置。生物传感器以特定的生物物质,如酶、抗体、核酸等作为分子识别元件,因此具有较高的选择性^[1]。

1.2 选题来源及研究背景与意义

1.2.1 选题来源

本论文的项目来源主要是国家自然科学基金青年基金课题“高灵敏度‘生物分子膜’门电极 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的研制及其传感机理研究”(批准号: 61104226)。

1.2.2 研究背景与意义

随着现代仪器科学、临床医学科学以及生化监测技术的发展,人们对医疗卫生、环境安全、食品安全的要求也日益增高,于是运用先进的科学技术建立实时而有效并且高灵敏度、高选择性以及低成本的生化监测仪器就成了这些领域研究和开发的主要目标^[2,3]。要适应微生化分析仪进一步发展的要求,开发一种成本低、灵敏度高、体积小、抗外界干扰能力强且可实现实时实地在线监测的生物传感器也就成了研究人员的方向之一。

生物传感器是一种具有专一性和放大作用的分析器件,是过程参量测试领域

的一个代表，能够解决许多特殊生物量测量困难的问题，其传统的换能方式主要有光、热、电化学、电导/阻抗、声波等^[4-6]。后来又出现了基于纳米悬臂梁^[7-9]，碳纳米管（CNT）^[10,11]，量子点^[12,13]，纳米线^[14,15]等结构的新型高灵敏度生物传感器。基于纳米悬臂梁的传感器具有灵敏度高、不需要标记、可批量制作等优点，是非常有前途的生物传感器，但是悬臂梁振动多采用光反射方法检测，高精度与小体积是原理上不易解决的矛盾，同时，悬臂梁的振动频率受环境的影响比较大，性能不稳定；基于CNT、量子点及纳米线结构的生物传感器虽然体积小、灵敏度高，但其制作不易批量化生产。

上述的各种生物传感器都有其各自的特点而在不断发展进步，但仍没有一种传感器能同时具备低成本、快速、便携、易批量化生产、高灵敏度、无标记检测的特征。近年来出现的GaN基高电子迁移率晶体管（HEMT）因其自身的优点而特别适合这一发展要求的需要，被认为是实用化前景较好、可实现高灵敏度、无标记、快速检测的低成本便携式生物传感器的优良选择^[16]。

1.2.3 AlGaIn/GaN HEMT 的优点

GaN 基半导体材料的其中最重要的优点之一就是可以得到 AlGaIn/GaN 异质结，利用 AlGaIn/GaN 异质结制作出的 HEMT 传感器件具有很多优良的特性，总结成如下几点：

1. 较高的工作温度。由于 GaN 基材料的禁带宽度(3.39 eV)比较大，使得它在高温下有比较低的本征载流子浓度，如下图所示。同传统的硅基器件只能在 350℃ 以下工作相比，AlGaIn/GaN HEMT 传感器件可以在 600℃ 左右工作。

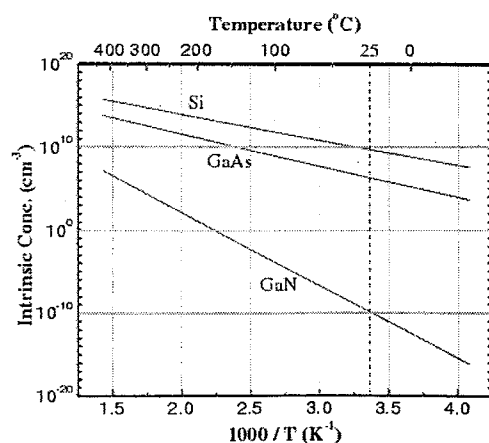


图 1.1 本征载流子浓度与温度的关系曲线^[17]

2. 较高的二维电子气 (2DEG) 密度。由于AlGa_N与Ga_N具有很强的自发极化和压电极化效应^[18], 且该结构的能带差比较大, 因此可以不通过特意掺杂或外置偏压, 就在其界面处形成一层面密度高达 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 的二维电子气 (2DEG), 这是传统AlGaAs/GaAs材料的5倍。并且由于电子和施主杂质在空间上是分离的, 所以电子迁移率非常高, 饱和电子漂移速度比较大。

3. 与基于碳纳米管和纳米线的高灵敏度传感器相比较, AlGa_N/Ga_N HEMT传感器的制作因采用微加工制作工艺而与集成电路制作工艺相兼容, 具有易集成、可批量化生产等优点。

4. 与传统的硅基器件相比较, AlGa_N/Ga_N HEMT传感器件具有化学性能稳定的优点。到目前为止, 仍然没有发现能够腐蚀 Ga_N 的腐蚀溶液, 因此, AlGa_N/Ga_N HEMT可以降低吸附细胞的退化。由于化学性能稳定, AlGa_N/Ga_N HEMT适用于很多溶液的传感测量。

1.3 AlGa_N/Ga_N HEMT传感器的发展现状

国外研究人员针对AlGa_N/Ga_N HEMT传感器的研究主要始于上世纪九十年代末, 初期的研究内容主要集中在工业安全和环境监测领域, 研究人员对气体、pH值、离子和极性液体进行了检测^[19,20,23-29], 从2005年起, 研究人员尝试将该传感器用于生物医学领域的检测^[30-36], 并取得了很好的实验效果。

一. 气体传感器:

利用AlGa_N/Ga_N HEMT作为气体传感器 (如图 1.2) 对H₂和CO进行测量, 二者的传感原理不同。对于H₂来说, AlGa_N/Ga_N HEMT气体传感器的传感机理被认为是H₂首先在Pt电极上裂解形成氢原子, 这些氢原子通过扩散, 最终达到金属与半导体的接触界面, 也即Pt与AlGa_N界面处, 在界面处会形成一个偶极子层, 这个偶极子层会改变金属-半导体接触的有效肖特基势垒高度, 于是器件的电学性能因受到影响而发生改变。AlGa_N/Ga_N HEMT气体传感器探测CO的传感机理则不同, 通常认为与Pt电极上的很多的孔洞有关, 由于这些孔洞, 使得一部分的AlGa_N界面与外部环境是直接接触的, 这就导致一定量的AlGa_N会被氧化形成镓氧氮化物, 当进行CO测量时, CO分子通过孔洞到达并吸附在AlGa_N表面, 进一步与形成的镓氧氮化物作用, 形成偶极子层, 于是改变了金属-半导体接触的有效肖特基势垒高度, 进而改变器件的 $I-V$ 特性^[21,22]。

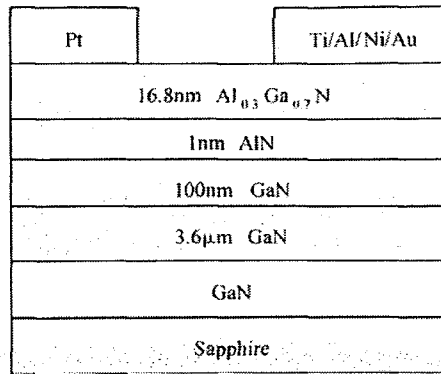


图 1.2 AlGaIn/GaN HEMT 气体传感器截面结构示意图

2003 年, M. Eickhoff 等人^[19]根据这些原理, 利用 AlGaIn/GaN HEMT 气体传感器在 200℃ 下对 H₂ 和 CO 进行了探测, 并取得了很好的实验结果。接着, Hung-Ta Wang 等人^[20]在 2005 年也利用 AlGaIn/GaN HEMT 在室温下对 500 ppm 的 H₂ 进行了测量, 发现 H₂ 引入环境内时, HEMT 的源漏电流变化非常大。

二. pH 值传感器:

传感器测量 pH 值的原理主要是基于一个 site-binding 模式^[24,25,37]: 当绝缘体表面与水溶液接触时, 会在其表面形成一个羟基官能团 MOH (M 代表 Si 或者金属), 羟基官能团可以与溶液中的 H⁺ 发生分离或者组合, 这取决于溶液中 H⁺ 的浓度以及下面反应方程的平衡常数:



当溶液中的 H⁺ 浓度下降时, 方程 (1.1) 中向右方向的反应就开始成为主要反应, 在绝缘体表面会形成一些负离子 (MO⁻)。同样的依据方程 (1.2), 当溶液中 H⁺ 浓度增加时, 会在绝缘体表面形成正离子 (MOH₂⁺)。于是可以通过绝缘体表面的净电荷决定溶液的 pH 值, 并且固液分界面的表面势遵循 Nernst 方程。

2003 年, G. Steinhoff 等人^[23]首先利用无栅 AlGaIn/GaN HEMT 传感器 (图 1.3 (a)) 对溶液的 pH 值进行了测量, 在 pH=2 到 pH=12 之间, 当 $V_{ds}=0.25\text{V}$, $V_g=0\text{V}$ 时, 一个线性的 pH 值响应变化出现在实验中, 灵敏度为 57.3 mV/pH, 这一结果与 23℃ 时理论 Nernstian 响应 58.3 mV/pH 相当吻合, 并且该实验的分辨率和稳定性都比较好。到了 2006 年, Takuya Kokawa 等人^[24]也利用无栅 AlGaIn/GaN HEMT 传感器 (图 1.3 (b)) 对溶液的 pH 值进行了测量, 得到了同 G. Steinhoff 相似的结果。

果, 24°C情况下 ($V_{ds}=0.2V$, $V_g=-0.5V$), HEMT传感器的灵敏度为 57.5 mV/pH, 同理论Nernstian响应 58.9 mV/pH吻合的也比较好。而到 2010 年, M.S.Z.Abidin 等人^[25]又利用无栅AlGaIn/GaN HEMT传感器(图 1.3 (c))测量溶液的pH值, 相比于Takuya Kokawa和G. Steinhoff的是, 他们器件的 2DEG电子迁移率更高, 达到 $1860 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (前两者的器件 2DEG电子迁移率只有几百 cm^2/Vs), 在 $V_g=-5V$, V_{ds} 分别为 1V和 5 V, 时, 他们的器件pH值探测灵敏度为 1.9 mA/pH以及 3.88 mA/pH, 但是由于器件的栅极漏电流较大, 实验结果与理论Nernstian响应吻合不是很好。

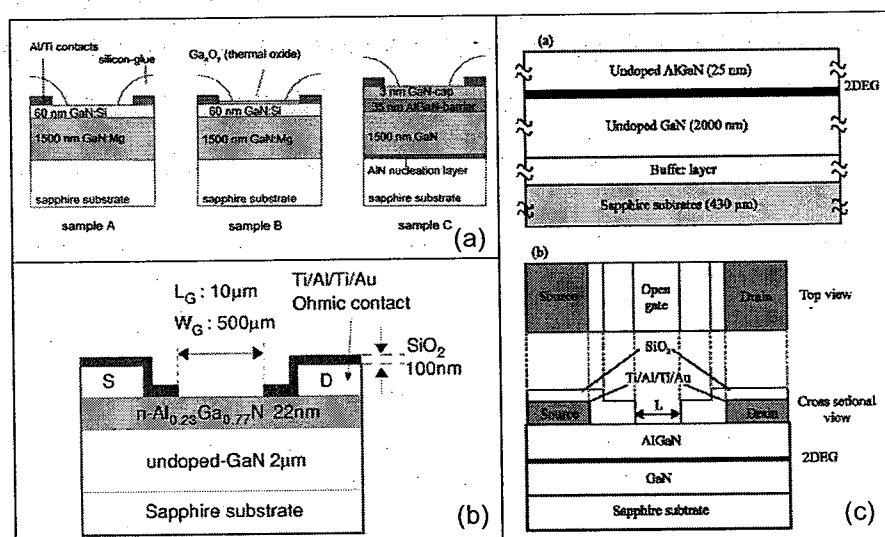


图 1.3 AlGaIn/GaN HEMT pH 值传感器, (a) G. Steinhoff 等人; (b) Takuya Kokawa 等人; (c)

M. S. Z. Abidin 等人

三. 离子传感器:

离子传感器的原理与pH值类似, 主要是利用GaN表面上存在的键合离子以及表面电荷变化对AlGaIn/GaN HEMT(图 1.4 (a)、(b)、(c))沟道内 2DEG浓度的影响。2002 年, Ralph Neuberger等人^[26]首先利用AlGaIn/GaN HEMT传感器对溶液中的正负离子进行了测量, 第一次验证了这一原理实验上的可行性。然后在 2005 年和 2008 年, B. S. Kang^[27]和K. H. Chen^[28]等人又分别利用无栅AlGaIn/GaN HEMT传感器对卤离子和汞离子进行了探测。B. S. Kang在测量卤离子的试验中发现, 相对于加入溶液之前, 加入水、不同浓度的卤离子溶液以及不同的卤离子溶液后, HEMT的源漏电流都出现了明显的电流变化, 并且有良好的线性关系。而K. H. Chen做了相似的实验, 同样发现了不同浓度的汞离子下, HEMT源漏电流变化不同, 呈现单调性, 但是却不是线性变化。

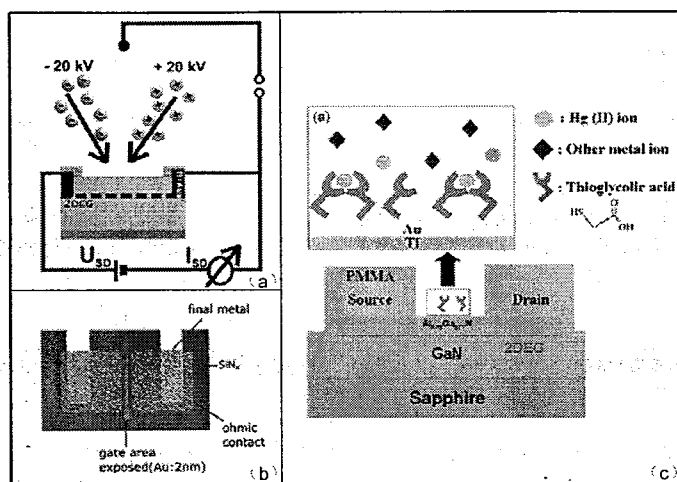


图 1.4 AlGaN/GaN HEMT 离子传感器，(a) Ralph Neuberger 等人；(b) B. S. Kang 等人；(c) K. H. Chen 等人

四. 极性液体传感器：

相同原理可以用于极性液体的测量中，早在 2001 年，R. Neuberger 等人^[29]就利用无栅 AlGaN/GaN HEMT 传感器对极性液体做了测量。包括丙酮、异丙醇以及甲醇等极性液体得到了测量，丙酮与异丙醇的电流差为 1.69 mA，而丙酮和甲醇的电流差为 2.04 mA，如图 1.5 所示。

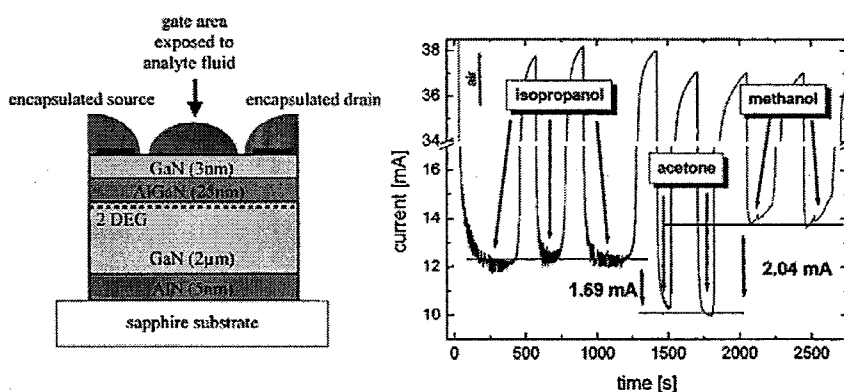


图 1.5 极性液体传感器及测量结果

五. 生物传感器：

佛罗里达大学的 F. Ren 团队在离子传感器的基础上，加以创新，通过无栅 AlGaN/GaN HEMT 的传感区域沉积一层金膜，放入硫酸乙基分子溶液中足够时间后，金膜与硫酸乙基分子由于形成 Au-S 键而组装在一起。硫酸乙基分子的另一端再接入蛋白抗原，从而达到探测抗体的生物传感作用。

从 2006 年开始,这个团队陆陆续续对DNA分子^[30]、前列腺特异性抗原(PSA)^[31]、肾损伤分子-1 (KIM-1)^[32]、葡萄糖^[33]、乳腺癌蛋白c-erbB-2^[34]、呼吸气冷凝液 (EBC)^[35]以及肉毒毒素^[36]等物质进行了检测,并且取得了比较好的实验结果。如图 1.6 所示,在对PSA的检测实验中,传感器的最低检测极限达到了 10 pg/ml。

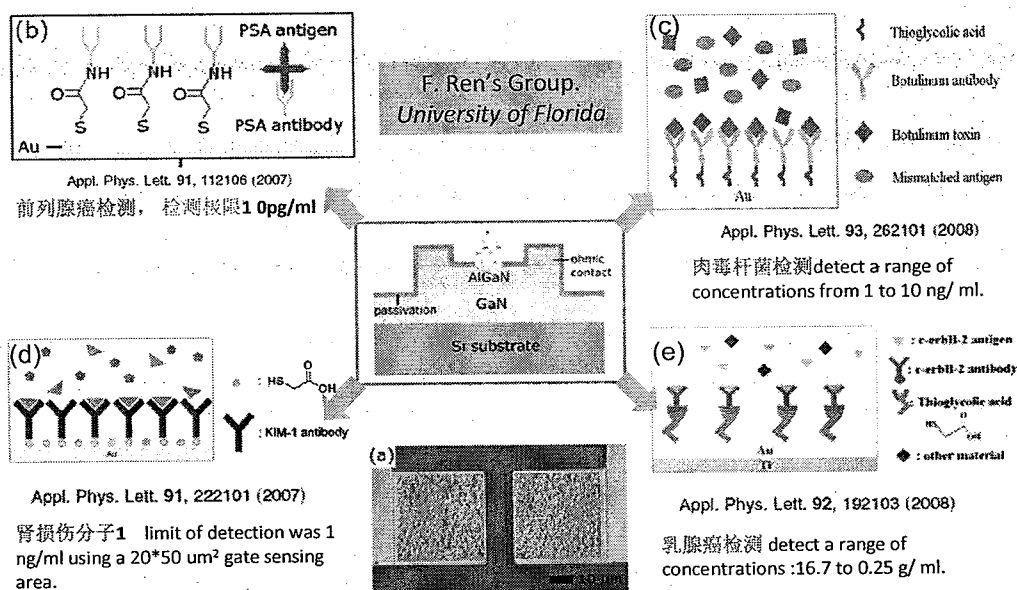


图 1.6 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器

而在国内,针对AlGaIn/GaN HEMT的研究起步比较晚,自 2008 年起,中科院半导体所的王新华和冯春等人^[21,22]利用AlGaIn/GaN HEMT对H₂和CO进行了测量。对于H₂来说,室温下和 100℃时的灵敏度分别为 5.07 和 4.5,但是高温时响应更快,对于CO来说,传感器的灵敏度与测试温度、CO浓度呈单调增加关系。而在生化医疗检测领域,国内还未见相关的报道。

1.4 本论文主要研究内容

根据国内外的研究现状来看,目前 AlGaIn/GaN HEMT 传感器用于临床医学和生化检测方面的研究尚处于起步阶段,仍存在许多问题需要进行进一步的研究。在生物传感领域,F. Ren 等人虽然做了很多实验,并且取得了一定的比较好的实验结果,但是这些都是基于传感区域沉积金膜的基础上的,沉积金膜除了增加制作难度和成本外,还会增加待检测分子到 2DEG 的距离,距离的增加使得表面反应引起的电荷变化对沟道 2DEG 浓度的“调控力”减小,从而会使得生物传

传感器的灵敏度降低。对传感器而言,灵敏度是表征传感器的一个重要指标,灵敏度的高低决定了传感器的优良。所以如何消除由于金膜厚度引起的 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器灵敏度的降低这一问题就成为科研人员的主要研究方向之一。

基于上述问题,本论文提出利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 分子与 GaN 表面羟基键合以消除金膜厚度的影响,进而提高 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的检测极限。论文主要研究内容包括下面几个部分:

第一章为绪论。本章主要介绍了 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的研究现状、论文的选题来源、背景及意义等。

第二章为 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器基本工作原理介绍。本章就 2DEG 的形成、AlGaIn/GaN HEMT 的性能以及传感器的传感原理和理论模型等进行了探讨,并根据工作原理,设计了 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器结构参数。

第三章为 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的工艺实现。本章首先介绍了制作传感器所需要的微纳加工工艺,针对生物传感器的要求,设计了传感器的光刻掩模板,开发了制作工艺的工艺参数并制备出了 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的原型器件。

第四章为 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的表面修饰和表征。本章主要介绍了利用 APTES 分子修饰生物传感器的传感区域,进而连接蛋白抗体分子以达到抗原探测的目的。采用了接触角测量仪和扫描电子显微镜 (SEM) 对表面修饰进行了初步表征。

第五章为 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的性能测量。本章首先对器件进行了 PDMS 封装,接着利用高精度探针台对器件的欧姆接触进行了测量,然后对不同结构尺寸的传感器进行了电学测量,最后利用山羊免疫球蛋白 G (IgG) 对传感器的源漏电流进行了测量并进行了相关讨论。

第六章总结了本论文的主要工作和对下一步工作进行了展望。

第二章 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的工作原理及结构设计

AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的工作原理主要包括 AlGaIn/GaN 异质结的 2DEG 来源以及 AlGaIn/GaN HEMT 传感器的传感机理与理论模型等。根据传感器的工作原理，我们设计了符合需求的传感器尺寸结构。

2.1 二维电子气的形成与特性

2.1.1 极化效应

关于 2DEG 的来源，一种解释是极化效应^[18,38,39]。GaN 材料属于纤锌矿结构，并且由于其本身的化学键的离子性要强于共价性，使得 GaN 基材料与器件具有非常强的自发极化和压电极化效应。对于 AlGaIn/GaN 异质结结构来说，AlGaIn/GaN 势垒层中的自发极化电场和压电极化电场分别可以达到 2 MV/cm 和 3 MV/cm，比传统的 III-V 族和 II-VI 族半导体要大很多。O. Ambacher 等人^[18]认为这是 AlGaIn/GaN HEMT 中 2DEG 形成的主要原因。

一. 自发极化

纤锌矿晶格的一个重要特点就是对称性比较低，这种结构导致它在材料中有一个非常强的自发极化效应，强度表示为 \vec{P}_{sp} 。图 2.1 表示的是 GaN 纤锌矿结构的自发极化示意图。

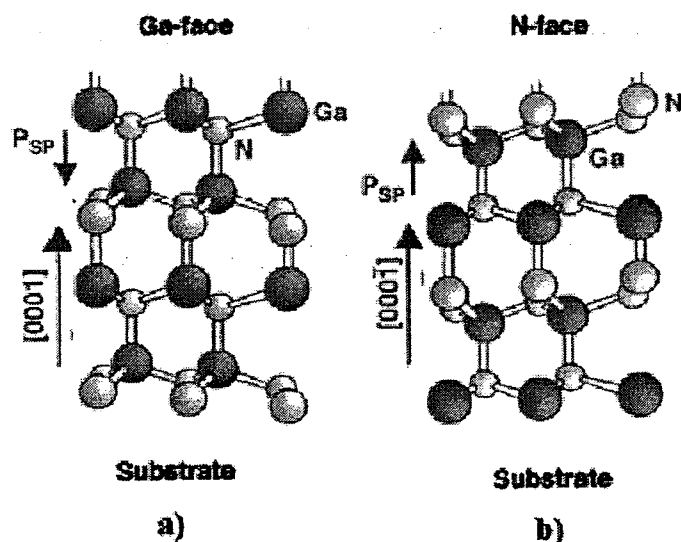


图 2.1 Ga 面和 N 面的 GaN 晶格结构与自发极化示意图

由于纤锌矿结构中c轴方向缺乏对称性,使得沿[0001]方向外延生长的晶体有两个可能的极化方向:[0001]方向和[000 $\bar{1}$]方向。图 2.1 (a) 中[0001]面指的是Ga面或阳离子面,图 2.1 (b) 中的[000 $\bar{1}$]面指的是N面或阴离子面。由于N原子比Ga原子的电负性强,所以电子偏向N原子,四面体结构发生变形,实际c/a值比理论值小。这种变形引发的不对称使得GaN材料在没有外加电场的情况下也会发生极化效应,即自发极化效应。显然,自发极化电场在垂直于c轴方向上矢量和为零,只有沿c轴方向才有自发极化作用。GaN材料的自发极化 \bar{P}_{sp} 大小约为 $\bar{P}_{sp}=-0.029 \text{ C/cm}^{-2}$ [38]。

二. 压电极化

由于 GaN 和 AlN 都是压电材料,同时 AlGaIn 和 GaN 之间存在晶格失配和热失配,因此在 AlGaIn/GaN 异质结结构中,还会形成压电极化效应,强度表示为 \bar{P}_{PE} ,可由下式给出:

$$\bar{P}_{PE} = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) \quad (2.1)$$

其中 ε_x , ε_y , ε_z 满足关系式:

$$\varepsilon_z = -2C_{13}/C_{33}(\varepsilon_x \text{ 或 } \varepsilon_y) \quad (2.2)$$

这里 $\varepsilon_z = (c - c_0)/c_0$ 表示沿c轴的应变,x和y平面的应变假定为各向同性的,表示为 $\varepsilon_x = \varepsilon_y = (a - a_0)/a_0$,a和c分别是应力层的晶格常数, a_0 和 c_0 是本征晶格常数。 e_{31} 和 e_{33} 是压电常数, C_{13} 和 C_{33} 是弹性常数。

联立式 (2.1) 和式 (2.2),压电极化可以表示为:

$$\bar{P}_{PE} = 2(\varepsilon_x \text{ 或 } \varepsilon_y)[e_{31} - e_{33}(C_{13}/C_{33})] \quad (2.3)$$

对于 AlGaIn 来说, $[e_{31} - e_{33}(C_{13}/C_{33})] < 0$, 所以对于张应力来说, $\bar{P}_{PE} < 0$, 对于压应力来说, $\bar{P}_{PE} > 0$ 。

由于GaN和AlN结构常数上的不同,AlN中的自发极化要高于GaN,并且AlN和GaN材料的自发极化都是负值[38]。不同材料的压电常数数值和弹性系数数值见下面两个表:

表 2.1 AlN、GaIn 材料的压电常数数值

数值 \ 材料	AlN	GaN
$e_{33}(C/m^2)$	1.46	0.73
$e_{31}(C/m^2)$	-0.60	-0.49

表 2.2 AlN、GaIn 材料的弹性系数数值

	AlN		GaN	
	经验值	计算值	经验值	计算值
C_{13}	120	108	70	103
C_{33}	395	373	379	405

因此，正是由于这种较强的自发极化效应和压电极化效应，使得GaN基材料的总的极化效应在Ga面上的AlGaIn/GaN异质结构中会导致高浓度的 2DEG 的产生，2DEG的面密度可以达到 $10^{13}cm^{-2}$ 的数量级。这个独特的性质使得 AlGaIn/GaN HEMT 器件具有良好的电学特性，可以用于生物传感方向的应用。

2.1.2 AlGaIn/GaN 异质结能带图

关于 2DEG 的来源，还可以从能带论来解释，认为其与 AlGaIn/GaN 异质结界面的半导体能隙大小不同有关。如图 2.2 所示，当宽带隙的 AlGaIn 与窄带隙的 GaN 接触形成异质结时，在其界面处就会形成一个三角形状的势阱。这是由于这两种材料接触时，热平衡要求它们的费米能级对齐，从而导致了 AlGaIn 和 GaN 的导带与价带的弯曲，界面处 GaN 的导带边缘低于费米能级。

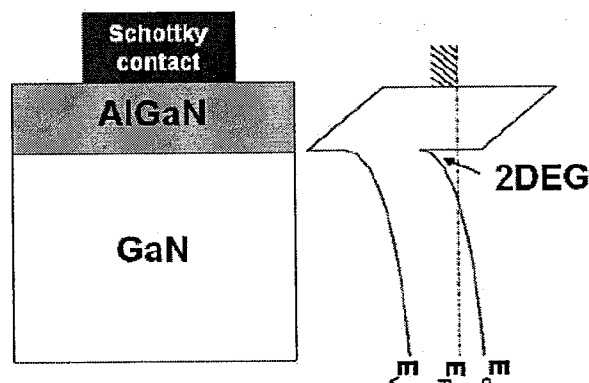


图 2.2 AlGaIn/GaN 异质结结构与平衡态时的能带示意图。电子会聚集在界面处的三角形状势阱中形成 2DEG

对于电子来说，费米能级可以看成是一种电势，窄带 GaN 材料中的绝大多数电子将会聚集在异质结界面处，从而填充那个三角形状的势阱。根据量子力学的相关知识，势阱中的电子应该具有量子化的能量，正是由于这种“量子化”的能量，使得电子在垂直于界面的方向上是受限的，在其他两个方向上可以自由移动，移动状态为二维的平面，因此这种电子气叫做 2DEG。

假设界面方向为 z 方向，电子在势阱中的波函数和能量的本征值应该满足薛定谔方程^[40]：

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{m(z)} \frac{d}{dz} \right) \varphi + (eV(z) + \Delta E(z)) \varphi = E \varphi \quad (2.4)$$

在三角形近似中，

$$\begin{aligned} V(z) &= \infty (z \leq 0) \\ V(z) &= Fz (z \geq 0) \end{aligned} \quad (2.5)$$

这里 F 为界面势阱中的电场， $V(z)$ 为电势。

将方程 (2.5) 带入 (2.4)，得到

$$\frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - qFz) \psi(z) = 0 \quad (2.6)$$

其解为 Airy 函数，取 $\psi(\infty)=0$ ， $\psi(0)=0$ （无穷高势垒），则能量的本征值 E_i 只能取：

$$E_i = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3}{2} \pi q F \left(i + \frac{3}{4} \right) \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

上式说明，势阱中的电子状态是量子化的，能量的本征值 E_i 是一系列量子化的分离值。能级越高，能级之间的间隔越小，最后趋于连续。 F 越大， ΔE_i 越大，量子化的效果越显著。

2.2 AlGaIn/GaN HEMT 的基本原理与特性

本节介绍一下 AlGaIn/GaN HEMT 的性能^[41]，图 2.3 给出了一个典型的 AlGaIn/GaN HEMT 器件结构，图 2.4 则给出了其在零偏栅压和负偏栅压时的能带

图。由 2.2 节提到所得，AlGaIn/GaN HEMT 器件的界面处会形成一个 2DEG 的表面通道。势阱中的 2DEG 受控于栅极电压。零偏时，GaN 的导带边缘低于费米能级，表明 2DEG 的密度很大；在栅极加负电压时，GaN 的导带边缘会逐渐上升，2DEG 的密度减少，当负电压达到一定值后，GaN 的导带边缘会高于费米能级，这就意味着 2DEG 被耗尽，HEMT 的沟道中电流几乎为零，我们将这一电压称为阈值电压，为一负值，用 V_{off} 表示，如图 2.5:

$$V_{off} = \phi_B - \frac{\Delta E_C}{q} - V_p \quad (2.8)$$

其中 ϕ_B 为肖特基势垒高度， ΔE_C 为 AlGaIn 与 GaN 的导带差， V_p 为器件的夹断电压，假设 d 为 AlGaIn 的厚度， ϵ_N 为 AlGaIn 的介电常数， N_d 为 AlGaIn 的掺杂浓度且 N_d 为一常数，则有：

$$V_p = \frac{q}{\epsilon_N} \int_0^d N_d x dx = \frac{qN_d d^2}{2\epsilon_N} \quad (2.9)$$

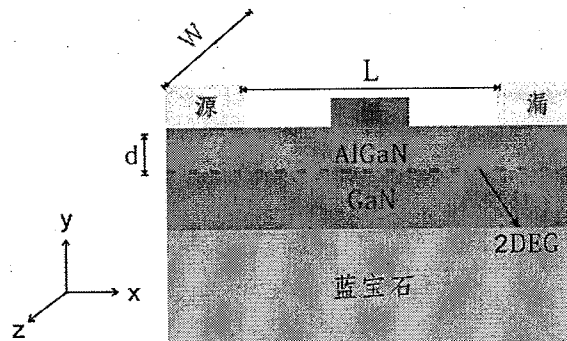


图 2.3 标准 AlGaIn/GaN HEMT 器件结构图

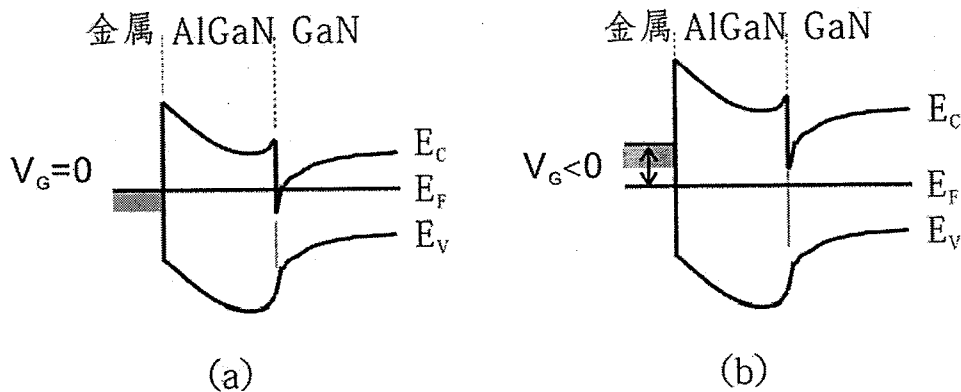


图 2.4 标准 AlGaIn/GaN HEMT 器件的能带图：(a) 零偏栅压；(b) 负偏栅压

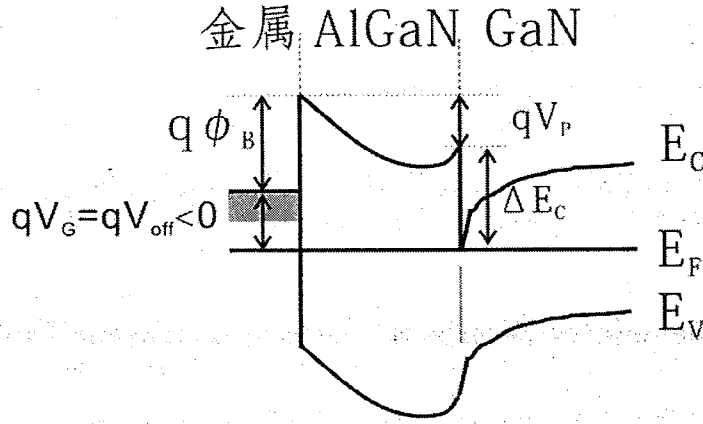


图 2.5 AlGaIn/GaN HEMT 在阈值电压时的能带图

在标准结构中，2DEG 的密度可以用一个电荷控制模型来描述，即

$$n_s = \frac{\epsilon_N}{qd} (V_g - V_{off} - V(x)) \quad (2.10)$$

其中 V_g 为栅极电压， $V(x)$ 为沿沟道方向的电势，它与源漏电压 V_{ds} 有关。源漏任一点 x 电流为：

$$\begin{aligned} I &= qn_s v_d W = qn_s \mu E_x W \\ &= \mu W \frac{\epsilon_N}{d} (V_g - V_{off} - V(x)) \frac{dV(y)}{dy} \end{aligned} \quad (2.11)$$

其中 v_d 为载流子漂移速度， μ 为 2DEG 的迁移率， W 为沟道宽度。在比较低的 V_{ds} 下，将式 (2.11) 对沟道长度积分可得：

$$\begin{aligned} \int_0^L I dx &= \mu W \frac{\epsilon_N}{d} \int_{V_s(0)}^{V_s(L)} ((V_g - V_{off}) - V(x)) dVx \\ \Rightarrow I_{ds} &= \frac{\epsilon_N \mu W}{2Ld} [2(V_g - V_{off})V_{ds} - V_{ds}^2] \end{aligned} \quad (2.12)$$

若在线性区中， $V_{ds} \ll (V_g - V_{off})$ ，则式 (2.12) 可以简化为：

$$I_{ds} = \frac{\epsilon_N \mu W}{Ld} (V_g - V_{off}) V_{ds} \quad (2.13)$$

若在饱和区中， $V_{ds}(sat) = V_g - V_{off}$ ，则饱和电流为：

$$I_{ds}(sat) = \frac{\epsilon_N \mu W}{2Ld} (V_g - V_{off}) \quad (2.14)$$

2.3 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的传感原理与结构设计

2.3.1 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的传感原理

2.3 节讨论的是有栅结构的情形, 对于在液体中测量生物样品的生物传感器, 我们设计的是一种无栅的 HEMT 结构, 如图 2.6 所示。此时可将 HEMT 元件当做一个电阻来看, 设 N_D 为 2DEG 的体电荷密度, 则有

$$R = \rho \frac{L}{A} = \frac{L}{q\mu N_D W d} = \frac{L}{q\mu(n_s/d) W d} = \frac{L}{q\mu n_s W} \quad (2.15)$$

显然, 电阻与沟道长度成正比, 与沟道宽度成反比。

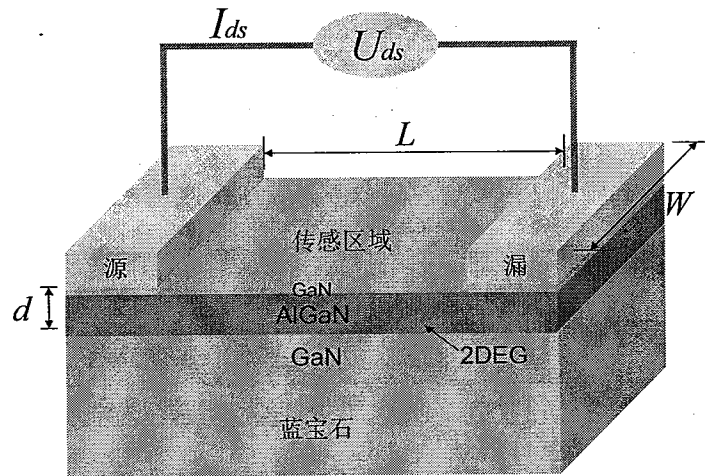


图 2.6 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器结构示意图

在这个结构中, 我们在传感区域是不做肖特基接触的, 这也是“无栅”的定义。沟道中 2DEG 与自由表面中间隔了一层非常薄的 AlGaIn 层 (通常还有一层两到三个纳米的 GaN 帽层), 根据式 (2.10), 很明显 2DEG 非常容易受到自由表面电荷变化的影响。对于任意一个被吸附在自由表面的正离子或者负离子, 对应于 2DEG 中一个电子的获得或者消失。由于 2DEG 在迁移率上相对于自由表面的电荷来说, 有高出数量级上的优势, 所以, 自由表面电荷的微弱变化就可以“放大”的在 2DEG 中被观测到, 进而在源漏电流 I_{ds} 的变化中体现出来。

在具体实验中, 传感区域通过表面修饰感受外界环境的变化, 被探测分子与

传感区域修饰分子发生反应，起到常规晶体管栅极的作用，从而改变栅极区域的电荷。当被探测物在传感区域集聚时，由于反应而引起的栅极电荷变化会引起栅极电势的变化，就像一个外置偏压，外置偏压改变 2DEG 的电阻，进而改变源漏电流。这个就是无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的基本机制和传感原理。这种电学探测方法简单，快速，方便，同时由于是将信号转换为源漏电流的电信号，所以放大作用很明显，探测灵敏度高，并且这种电信号非常容易获得、记录和传输下去。

当待测溶液引入传感区域时，则会在传感区域表面形成一个“双电层”模型，如图 2.7 所示^[42]。

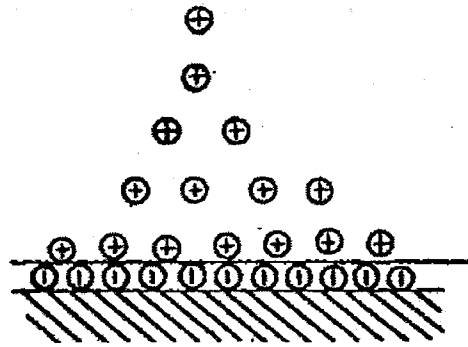


图 2.7 传感区域表面界面处离子分布情况

当被测分子与传感器传感区域修饰分子发生反应时，在此界面处就会产生一定的界面势，其数值大小取决于修饰分子的性质和待测溶液中离子的活度。由能斯特（Nernst）方程表示：

$$\phi = \Delta E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_i \quad (2.16)$$

式中， R 是气体常数， T 是绝对温度， F 是法拉第常数， Z 是待测溶液的离子价数， a_i 是待测溶液的浓度。

这个界面势 ϕ 对HEMT产生感应作用，调制沟道电导，引起源漏电流 I_{ds} 的变化，因此，沟道电导的大小就反应了界面势的大小。

我们考虑极性界面，即这种界面不允许荷电粒子通过，或者其传递作用极为缓慢，其电学行为等效于一个电容，界面势的情况取决于荷电粒子的表面吸附或偶极分子的定向排列作用，用吉卜斯-李普曼（Gibbs-Lippman）方程描述：

$$-dr = Q_i dE + \sum_i \Gamma_i du_i \quad (2.17)$$

式中, r 是表面能, Q_i 表示极化界面上的电荷密度, Γ_i 表示过剩表面, 其表达式为:

$$\Gamma_i = \Gamma_i^* - \frac{n_i}{n_0} \Gamma_0^* \quad (2.18)$$

Γ_i^* , Γ_0^* 分别表示离子 i 和 0 的表面浓度。

如果吸附的自由能是以非静电引力为主要贡献, 则吸附离子 h 和吸附根 s 之间的平衡式:



可用Langmuir吸附等温线表示。总的电荷密度 Q_i 等于吸附根的电荷加上被吸附离子的电荷:

$$Q_i = Q_A + Q_s \quad (2.20)$$

根据我们的假设, 吸附根的表面活性 a_s 为:

$$a_s = a_s^T - a_A \quad (2.21)$$

式中, a_s^T 表示吸附根总的表面活性, a_A 表示被吸附的离子表面活性。在平衡时,

$$K = \frac{a_A}{a_h a_s} \quad (2.22)$$

将 (2.21)、(2.22) 代入 (2.20) 式得到:

$$Q_i = (Z_A - Z_S) F \frac{K a_h a_s^T}{1 + K a_h} + Z_S F a_s^T \quad (2.23)$$

式中, Z_i 是传输离子所带电荷数目, 如 $K a_h \ll 1$, 则:

$$Q_i = (Z_A - Z_S) F K a_h a_s^T + Z_S F a_s^T \quad (2.24)$$

如果被吸附的离子同固液交面处的作用是以长程的静电力为主, 界面电势差随吸附离子体浓度变化以 *Esin-Markov* 系数表示:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \ln a_i} \right)_{q_i} = -RT \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial q_i} \right)_{q_i} + \frac{R\Gamma}{Z_i F} \quad (2.25)$$

式中, E 是被测定的极化电极相对于参考电极的电势, q_i 是界面上总的电荷,

$(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial q_i})_{q_i}$ 决定于吸附等温线的类型。*Esin-Markov*系数是研究双电层结构的重要工具。

根据上述讨论,在极性界面的情况下,如存在微强烈的吸附,将公式(2.24)代入(2.12)得 HEMT 的电流方程为:

$$I_{ds} = \frac{W}{L} \mu C_0 V_{ds} [V_g - V_{off} - E_{ref} + \frac{(Z_A - Z_S)FKa_h a_s^T}{C_0} - \frac{V_{ds}}{2} + \frac{Z_S F a_s^T}{C_0}] \quad (2.26)$$

式中 $C_0 = \epsilon_N/d$, E_{ref} 为参考电极的电势。

在极性界面的情况下,HEMT的实际传感区域“栅电压” V_g 等于参考电极电势 ϕ_R 、双电层电势 ϕ_d 、绝缘栅AlGaIn电势 ϕ_i 和表面势 ϕ_s 之和,因此:

$$V_g = \phi_R + \phi_d + \phi_i + \phi_s \quad (2.27)$$

式中,双电层电势 ϕ_d 实质上是被极化的电极的电势:

$$\phi_d = E = V_g - \phi_R - \phi_i - \phi_s \quad (2.28)$$

而
$$\phi_i = \frac{q_i d}{\epsilon_N} \quad (2.29)$$

q_i 表示AlGaIn靠近GaN一边的电荷数。

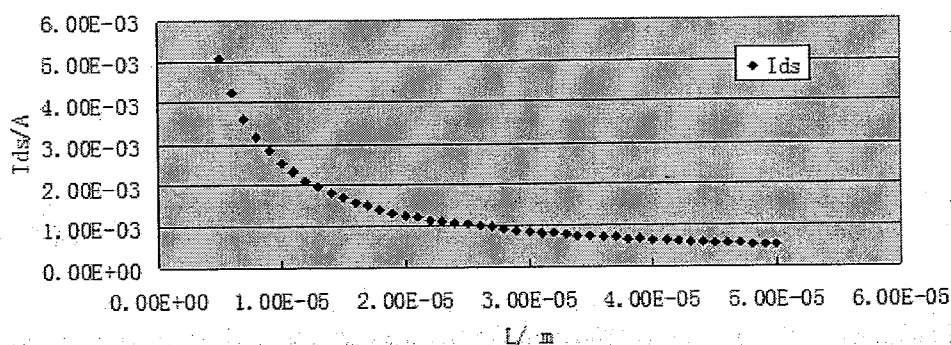
2.3.2 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的结构设计

由公式(2.12)出发,给出器件的跨导:

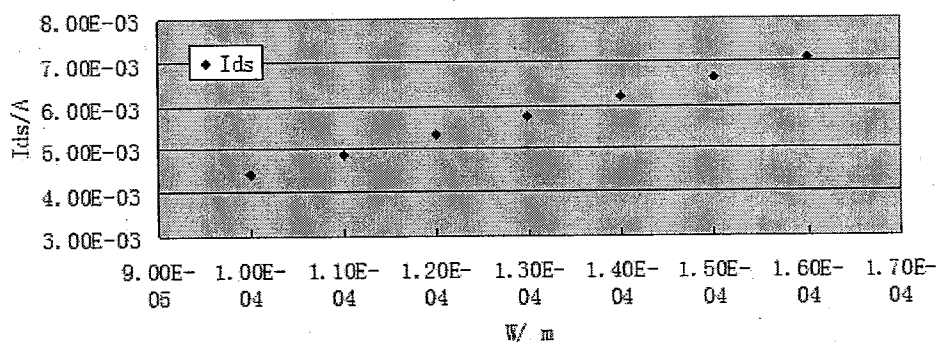
$$g = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g} = \frac{\epsilon_N \mu W}{Ld} V_{ds} \quad (2.30)$$

传感器的设计应该遵循提高灵敏度的原则,即提高器件的跨导,很明显,为了提高传感器的跨导,从理论上说,若保持其他参数不变,缩短传感区域的长 L 、 d 或者提高宽 W 都可以提高传感器的灵敏度。

在公式(2.12)中,取 $\epsilon_N = 7.1\epsilon_0$, $\mu = 1479 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_{ds} = 500\text{mV}$, $d = 21\text{nm}$,假设 $V_g - V_{off} = 1\text{V}$,固定 $W = 100\mu\text{m}$,作 $I_{ds} - L$ 曲线得图 2.8。从图中可以看出,传感区域长度的减小可提高器件源极与漏极之间的电流。这意味着想要获得比较大的 I_{ds} 和跨导,我们需要减小 L 。 L 的选取还必须同时需要考虑光刻机的曝光尺寸极限 ($2\mu\text{m}$),即不能太小。

图 2.8 I_{ds} 与 L 的理论曲线关系

如若固定 $L=5\mu\text{m}$ ，作 $I_{ds}-W$ 曲线，得图 2.9。

图 2.9 I_{ds} 与 W 的理论曲线关系

从图 2.8 可以看出，传感区域宽度的增加会提高源极与漏极之间的电流，但其影响与传感区域长度 L 相比较要小一些。从公式 (2.30) 来看，提高宽度满足增大跨导的要求，但是， W 的增大同时也导致了背景电流的增大，这显然对传感器的测量是不利的，所以， W 不应过大。

关于传感厚度，我们在 1.3.3 节也已经提到过，目前的无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器在传感区域都是有沉积金膜的，这无疑增加了传感厚度，因此，在本论文中，我们利用了另外一种方法修饰了传感区域表面，去除了金膜厚度的影响，从而获得了比较好的结果。

综上所述，在异质结厚度 d_0 保持不变 (21nm) 的情况下，我们制作了传感区域(窗口)尺寸包括 ($L=5\mu\text{m}$, $W=60\mu\text{m}$)、($L=5\mu\text{m}$, $W=110\mu\text{m}$)、($L=5\mu\text{m}$, $W=160\mu\text{m}$)、($L=5\mu\text{m}$, $W=210\mu\text{m}$)、($L=10\mu\text{m}$, $W=160\mu\text{m}$) ($L=20\mu\text{m}$, $W=160\mu\text{m}$)、($L=30\mu\text{m}$, $W=160\mu\text{m}$)、($L=40\mu\text{m}$, $W=160\mu\text{m}$) 和 ($L=50\mu\text{m}$,

$W=160\ \mu\text{m}$) 等多组可对比器件。同时, 这些器件的传感区域都没有做金膜沉积处理, 使得传感厚度与有金膜的相比较要小。

2.4 本章小结

本章首先就 AlGaIn/GaN HEMT 中的 2DEG 的来源进行了回顾, 给出了比较普遍的两种解释: 极化效应和能带论; 并就 AlGaIn/GaN HEMT 中栅压与源漏电流的关系给出了理论推导, 得到 AlGaIn/GaN HEMT 器件源漏电压 V_{ds} 与栅极电压 V_g 等参数的关系; 接着提出了一种用于液体生物样品的无栅 AlGaIn/GaN HEMT 探测结构, 并给出了其探测机理与理论模型; 最后讨论了传感器源漏电流、跨导与结构尺寸的关系, 给出了设计器件结构参数的依据, 并设计了多组可对比器件。

第三章 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的工艺实现

本章主要讨论无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的工艺实现以及实验中遇到的问题 and 解决方法，首先介绍一下与无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器相关的工艺。

3.1 MEMS 工艺简介

MEMS 加工技术是在 IC 集成电路平面工艺基础上发展起来的，后来随着各种新工艺的发展，逐渐形成现在的独立的 MEMS 加工工艺。这里主要介绍与无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器有关的加工工艺。

3.1.1 掩模板与紫外光刻

掩模板，也叫光刻板，是器件或者部分器件的物理表示。掩模板上的不透明部分是用可以吸收紫外线的材料（如铬）。实验时，先在半导体表面旋涂或者喷上一层光敏材料，即光刻胶。光刻胶是一种有机聚合物，它在紫外光刻的照射下发生化学反应，使得其溶解性、亲和性等物理性能发生明显变化。经适当的溶剂（显影液）处理，溶去可溶性部分，于是就得到了所需要的图像，光刻过程如图 3.1 所示。光刻胶分为正胶和负胶两种，紫外光照射后，形成不溶性物质的是负胶；反之，对显影液是不溶的，光照后变成可溶的是正胶^[43]。本论文主要采用的是 AZ5214 正胶作为光刻胶使用，其膜厚与匀胶台的转速的关系如图 3.2。

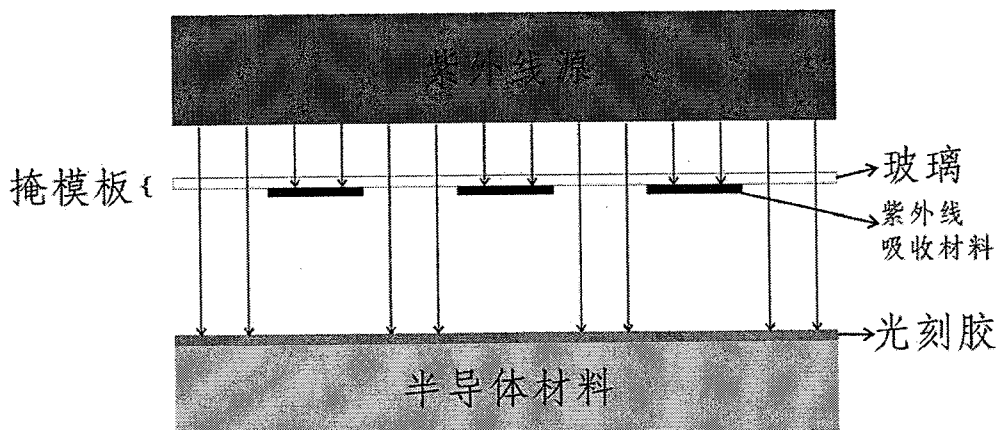


图 3.1 紫外光刻示意图

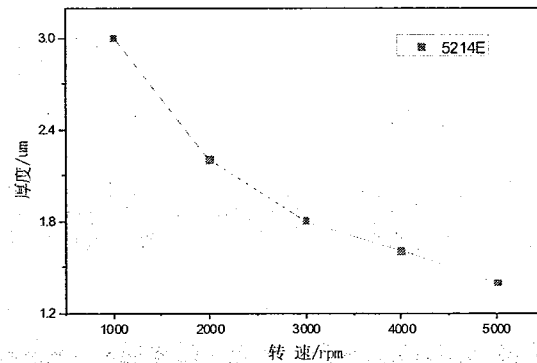


图 3.2 AZ5214 胶厚与匀胶台转速的关系曲线

3.1.2 离子束刻蚀 (IBE)

光刻完半导体表面的光刻胶会形成图形，这层光刻胶图形可以作为刻蚀或者金属蒸镀的掩膜层。所谓刻蚀，是指利用物理的、化学的或者物理化学相结合的方法，有选择的把没有抗腐蚀剂遮挡的那一部分材料去除掉，从而得到和抗腐蚀剂形状一致的图形。刻蚀可以分为干法刻蚀和湿法刻蚀两种，干法刻蚀是利用等离子体去除不需要的材料，而湿法刻蚀则是利用腐蚀溶液去除不需要的材料。本论文主要介绍干法刻蚀。

干法刻蚀的过程如图 3.3 所示。通过在阴阳极加射频电压产生得到等离子体，把半导体材料放在阴极处，于是，等离子体中的阳离子在电场的作用下会加速轰击到半导体上，并在半导体表面发生非常复杂的物理化学反应。最终使得半导体材料被刻蚀掉。

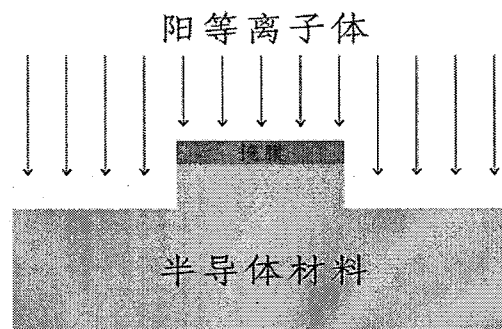


图 3.3 干法刻蚀过程示意图

干法刻蚀的刻蚀参数主要包括刻蚀速率、选择比、均匀性和刻蚀剖面四个。

一. 刻蚀速率:

刻蚀速率指的是单位时间内去除材料的厚度。假设刻蚀前材料厚度为 d_0 ,

刻蚀后材料厚度为 d_1 ，刻蚀时间为 t ，则刻蚀速率 V 表示为：

$$V = \frac{d_0 - d_1}{t} \text{ (nm/min)} \quad (3.1)$$

刻蚀速率由工艺和设备变量决定，如待刻蚀材料的类型，刻蚀机的结构与配置，所使用的气体以及工艺参数的设置等等。

二. 选择比：

选择比指的是，同一刻蚀条件下，被刻蚀材料的刻蚀速率与另一种材料的刻蚀速率的比值。

三. 均匀性：

均匀性主要衡量的是刻蚀工艺在整个晶片上，或整个一批，或批与批之间刻蚀能力的参数。假设在一个晶片上，最大刻蚀速率表示为 V_{\max} ，最小刻蚀速率为 V_{\min} ，平均刻蚀速率为 V_{ave} ，则均匀性 $NU(\%)$ ：

$$NU(\%) = \frac{V_{\max} - V_{\min}}{2V_{\text{ave}}} \times 100\% \quad (3.2)$$

四. 刻蚀剖面：

即被刻蚀材料的侧壁形状。如图 3.4 所示。对于各向异性的材料，刻蚀只在垂直于晶片表面的方向进行，而对于各向同性的材料，在所有方向上以相同的刻蚀速率进行刻蚀。

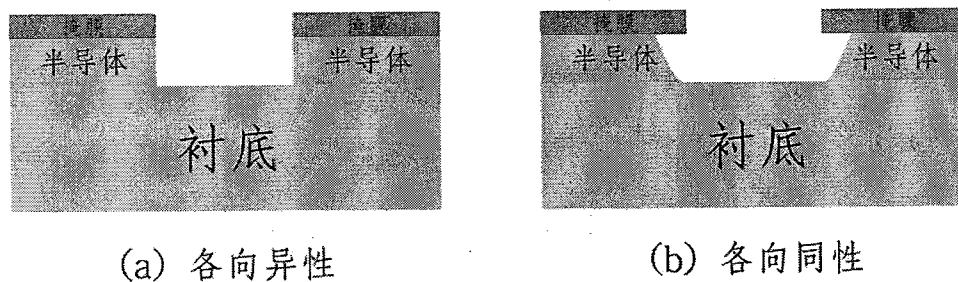


图 3.4 不同材料的刻蚀剖面

离子束刻蚀 (IBE) 就是干法刻蚀的一种，它是利用一定能量的离子轰击待刻蚀材料的表面，使得表面原子溅射出来，从而达到刻蚀的目的。其具体过程是：把 Ar、Kr 或 Xe 等惰性气体引入离子源放电室内，再使其电离形成等离子体，由栅极将等离子体呈束状引出并加速获得能量，进入工作室并射向待刻蚀材料表

面轰击表面原子，使待刻蚀材料表面原子发生溅射，达到刻蚀的目的，整个过程属于纯物理过程。IBE 刻蚀具有以下几个特点：

1. 方向性好，各向异性，无钻蚀，陡直度高；
2. 分辨率高，可小于 $0.01\mu\text{m}$ ；
3. 不受刻蚀材料限制（金属 or 化合物，无机物 or 有机物，绝缘体 or 半导体均可）；
4. 刻蚀过程中可改变离子束入射角来控制图形轮廓。

3.1.3 电子束蒸发

上节提到过，光刻后光刻胶的图形也可以用作蒸发镀膜的掩膜层。真空蒸发镀膜包括电阻加热蒸发、闪烁蒸发、电子束蒸发、激光蒸发、电弧蒸发和射频蒸发等，本论文只介绍电子束蒸发。所谓蒸发，也叫“物理气相沉积”（PVD），是指在特定的环境下，利用物理手段使得金属蒸发源（靶材）汽化并附着在指定衬底上的一种技术。电子束蒸发，也叫电子束真空镀膜，是指在极高的真空状态下（真空度可以达到 10^{-5} Torr 以上），利用受控的高能电子束轰击金属蒸发源表面，将电子轰击的动能转化为热能，瞬间使蒸发源融化并均匀蒸发到衬底上的一种方法。图 3.5 给出了电子束蒸发的过程示意图。

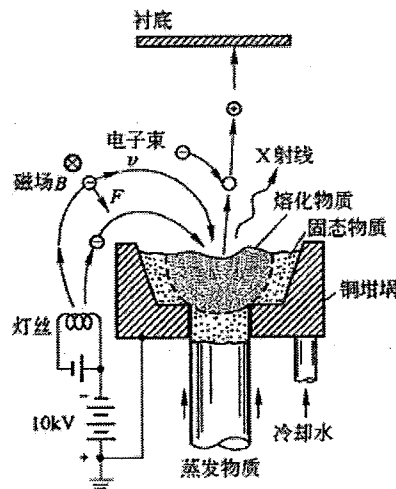


图 3.5 电子束蒸发过程示意图

电子束蒸发的优点如下：

1. 采用聚集电子束，功率密度高，可蒸发高熔点（ 3000°C ）靶材，如 W, Mo, Ge, SiO_2 , Al_2O_3 等。

2. 采用水冷坩埚，可避免坩埚材料的蒸发，及坩埚与靶材的反应，制得高纯度薄膜。

3. 热量直接加在靶材上，热效率高，传导和辐射的热损耗少。

同样，电子束蒸发也存在一些缺点，如设备复杂，昂贵；可能产生对人体有害的 X 射线；化合物衬底受电子轰击时可能会分解等。

3.1.4 等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)

与蒸发 (PVD) 类似，化学气相沉积 (CVD) 主要是热能、等离子体放电、紫外光照射等形式的能量，使气态物质在固体表面发生化学反应并在表面沉积，形成稳定的固态薄膜的过程。能量源为等离子体的 CVD 就叫做“等离子体增强化学气相沉积” (PECVD)，等离子体可以促进气体分子的分解和化合，促进反应活性基团 (又叫次生分子) 的生成，同时可以为扩散至衬底表面的次生分子提供能量，使得它们可以在没有高衬底温度的条件下进一步沿表面扩散，因而使得某些原来需要在高温下进行的反应可以在低温下实现，如图 3.6 所示。

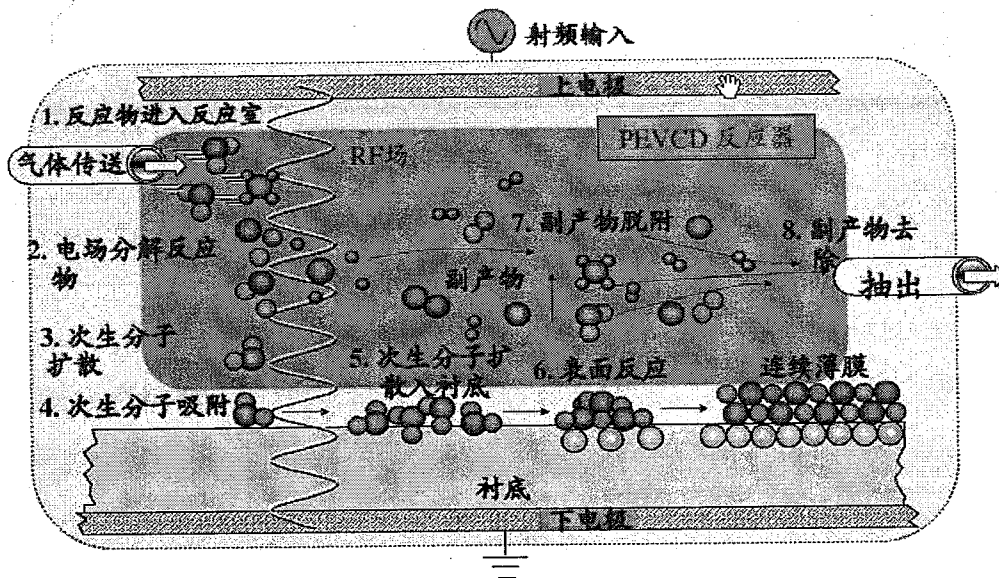
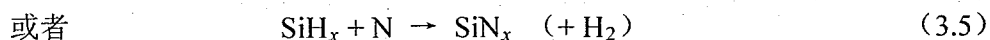
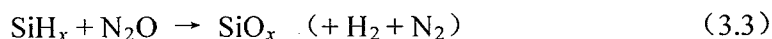


图 3.6 PECVD 原理示意图

与电子束蒸发蒸镀金属薄膜不同，PECVD的反应物一般为气体，可制作的薄膜种类较多，诸如介质薄膜 (如 SiO_2 和 SiN_x 等)、半导体薄膜 (如GaAs和GaN等) 和导体薄膜 (如钨) 等。只考虑 SiO_2 和 SiN_x ，其形成过程可以用下列反应表示：



3.1.5 引线键合和封装

半导体器件在加工完成后, 需要通过互连形成电路。一般先通过光刻、电子束蒸发和剥离 (lift-off) 得到互连线和引线电极, 通常情况下, 为了保护金属电极和引线, 通常需要利用PECVD在器件上沉积一层 SiO_2 或者 SiN_x 以作保护层^[43]。接着, 将其固定在特制的芯片架上, 最后用引线键合机在芯片引线电极和芯片架上电极上连上金线。

3.2 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器版图设计

掩模板应该包括台面版、欧姆版、引线电极版和窗口版四个部分, 为了降低成本, 将这四个部分集中在一个光刻版上, 如图 3.7 所示。这样做同时为以后光刻版的清洗和使用提供了方便。

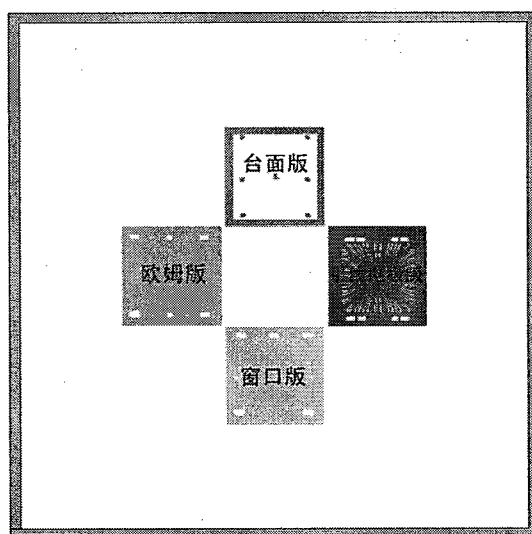


图 3.7 AlGaIn/GaN HEMT 无栅生物传感器版图

光刻版的设计一般需要遵循几个原则: 1. 尺寸要准确, 图形的大小与间距必须符合设计要求, 图形不发生畸变; 2. 光刻版上黑白对比度应尽量大; 3. 图形边缘必须光滑陡直, 无毛刺; 4. 版面光滑整洁, 图形区域内没有针孔或者突起, 划痕应尽量少; 5. 光刻板要耐磨, 不易变形。

台面版是器件加工过程中的第一块掩模板，利用这块版，我们需要曝光出器件台面来。对于一个 AlGaIn/GaN 异质结晶片 ($1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm}$) 来说，整个晶片是均匀布满 2DEG 的，而我们所制作的器件通常只是平方微米级别，这就需要我们不在器件范围内的 2DEG 给去除掉，台面版的作用就在于此。台面版光刻完后，利用 IBE 刻蚀，即可去除掉多余的 2DEG，形成器件的台面来。

欧姆版的作用是在台面两端做源漏电极，HEMT 器件的源漏一般做欧姆接触，因为欧姆接触的金半接触电阻比较小，能使得器件电压降都落在栅极区域。欧姆版光刻完后，利用电子束蒸发在曝光区域蒸镀上适当厚度的相应金属，剥离，退火，就可以形成良好的源漏欧姆接触。

由于我们制作的是一个无栅 HEMT 器件，所以我们与其他传统 HEMT 加工相比，我们没有在栅极做肖特基接触的工艺。因此我们的下一步是利用引线电极版给器件做引线 and 电极，为以后性能测量做准备。

我们需要在器件表面镀上一层介质绝缘薄膜 (SiO_2 或者 SiN_x) 以阻止源漏电极在溶液中发生短路现象，利用 PECVD 可以完成。因此我们还需要再做一步光刻暴露出栅极区域来，利用窗口版曝光出传感区域和电极，用 BOE 腐蚀液 ($V_{\text{HF}}:V_{\text{NH}_4\text{F}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=3:7:10$) 腐蚀掉 SiO_2 ，即可得到完整器件

台面版的具体形状如图 3.8，中间箭头是为区别器件方向所用，虚线矩形区域为台面（其中横向台面大小不一，作对比用）；欧姆版、引线电极版和窗口版通过对准标记与台面版一一对应，放大图如图 3.9、图 3.10 和图 3.11：

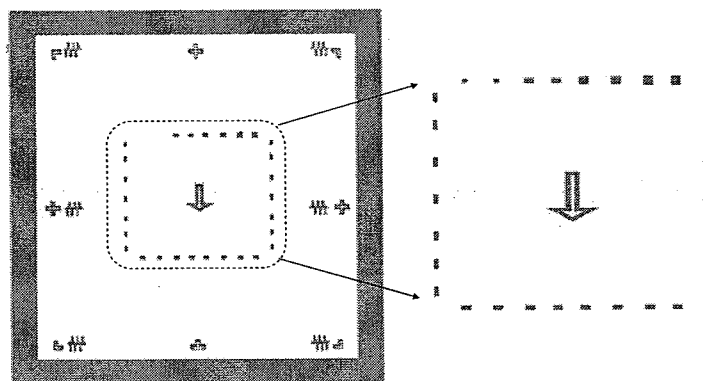


图 3.8 台面版及放大示意图

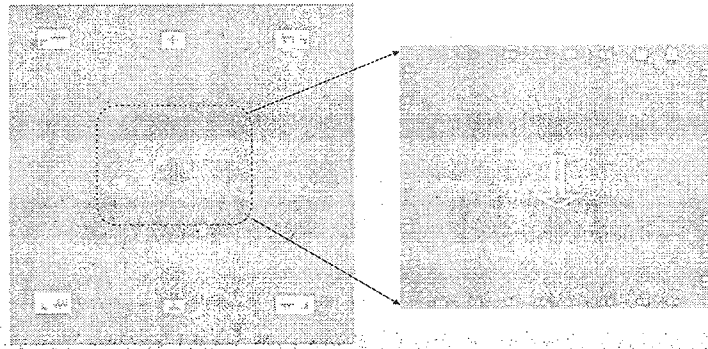


图 3.9 欧姆版及放大示意图

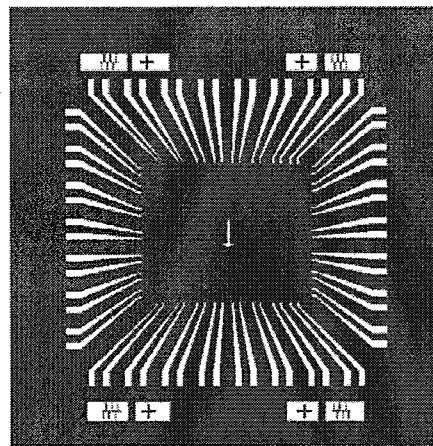


图 3.10 引线电极版示意图

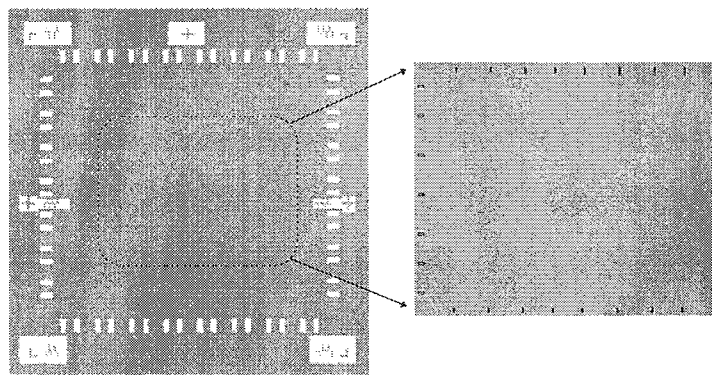


图 3.11 窗口版及放大示意图（窗口具体尺寸见 2.5 节）

每次光刻需要把器件放在同一位置，于是需要对准标记把每次工艺与前一次工艺联系起来，对准标记如图 3.12。

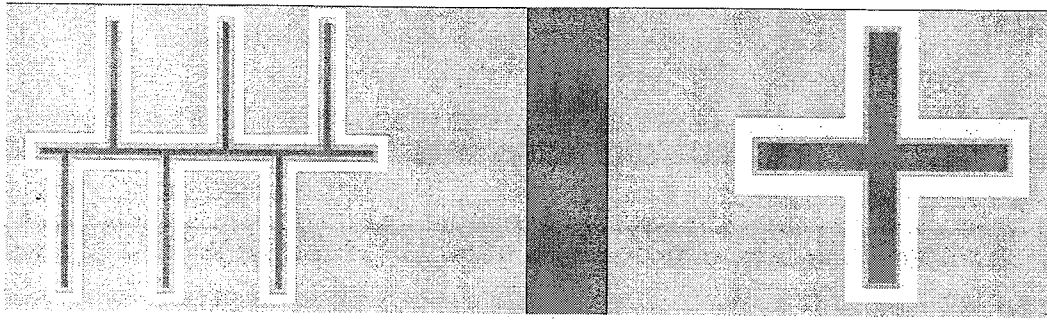


图 3.12 对准标记

3.3 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的工艺流程

实验所用原材料由西安电子科技大学微电子学院提供,该基片由 $1.5\ \mu\text{m}$ 厚的非掺杂 GaN 缓冲层, 1nm 厚的 AlN 隔离层, 18nm 厚的 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 阻挡层以及 1.5nm 厚的 GaN 帽层组成。2DEG 的电子迁移率为 $1479\text{cm}^2/\text{Vs}$, 面电荷密度为 $1.29 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ 。

图 3.13 给出了无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的制作工艺流程,实验过程中还包括清洗、匀胶等细节处理,具体过程及工艺参数如表 3.1 所示。

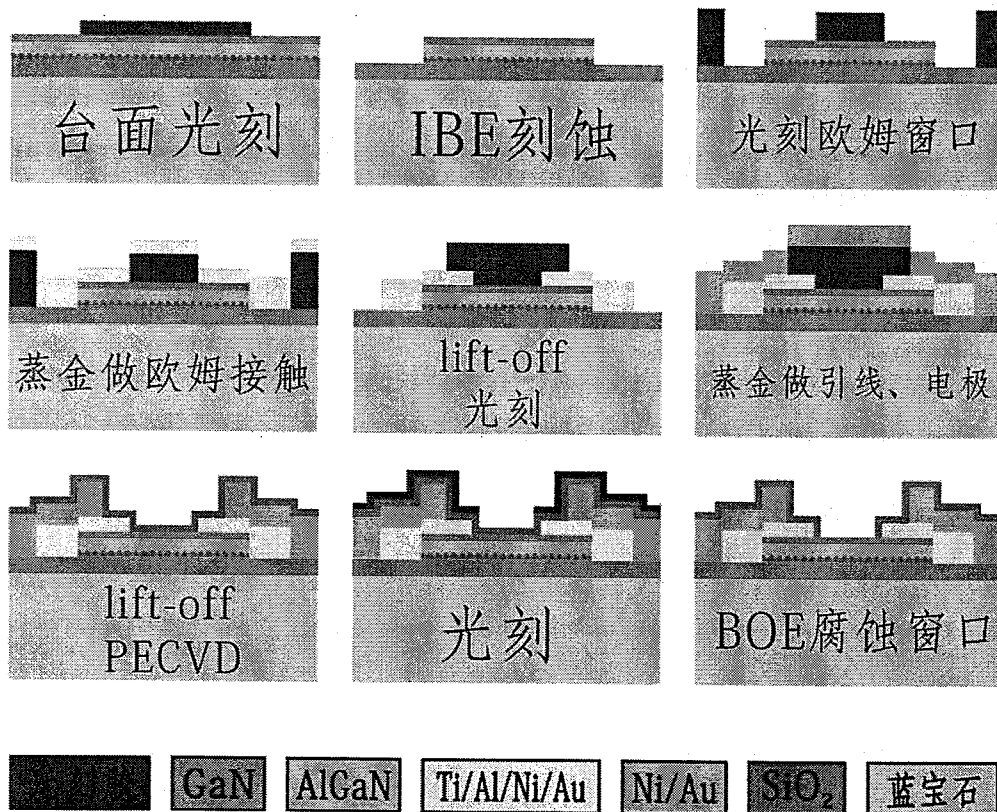


图 3.13 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器制作工艺流程图

表 3.1 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器器件制备工艺流程介绍

工艺步骤	工艺条件	工艺要求
清洗基片	丙酮 (MOS级) 超声 5min+异丙醇或无水乙醇 (MOS级) 超声 5min+DI水冲洗+N ₂ 吹干	镜检表面干净、光滑, 无污物、颗粒等
喷涂粘附剂	HMDS, 真空度约-80kPa 至 -100kPa, 120℃, 12min	检验仓门处皮套, 使得仓内真空度能顺利达到
甩胶	AZ-5214, 3s @500 转/min + 30s @4000 转/min	启动前确保样品吸紧, 防止样品飞出
烘胶 (前烘)	90s@95℃	清洗热板上的污物, 确保热板板面干净
台面光刻	台面版, MA6/BA6, 6.5s @10.7 mW/cm ²	曝光前一定要确定光强以确定曝光时间
显影	JZX-3038, 35s-40s, DI水冲洗+N ₂ 吹干	N ₂ 风力要小, 防止把光刻胶吹变形, 镜检图形
坚膜 (后烘)	10-15min@100℃	清洗热板上的污物, 确保热板板面干净
IBE 刻蚀	离子能量 300 eV, 电子束流 80 mA, 电子束流密度 0.00 mA, 中和束流 100 mA。刻蚀时间 5min+20s	分批处理, 用台阶仪测量高度, 控制在 40-50nm 范围内
清洗	丙酮 (MOS级) 超声 5min (去光刻胶)+异丙醇或无水乙醇 (MOS级) 超声 5min+DI水冲洗+N ₂ 吹干	夹片时注意尽量不要碰到图形区域
喷涂粘附剂	HMDS, 真空度约-80kPa 至 -100kPa, 120℃, 12min	检验仓门处皮套, 使得仓内真空度能顺利达到
甩胶	AZ-5214, 3s @500 转/min + 30s @4000 转/min	启动前确保样品吸紧, 防止样品飞出

烘胶 (前烘)	90s@95°C	清洗热板上的污物, 确保热板板面干净
光刻欧姆窗口	欧姆版, MA6/BA6, 6.5s @10.7 mW/cm ²	对准标记对准后, 最好将显微镜镜头移至器件处, 确定对准再曝光
显影	JZX-3038, 35s-40s, DI水冲洗 +N ₂ 吹干	N ₂ 风力要小, 防止把光刻胶吹变形, 镜检
等离子体去胶	真空度-97.3Pa, O ₂ 流量 3L/min, 200W 3min	去残胶
电子束蒸发	Ti/Al/Ni/Au:20/120/70/100nm, 真空度≤2.0×10 ⁻³ Pa	金属蒸镀过程中需有人看管机器, 记录沉积速率
Lift-off	丙酮 (MOS 级) 浸泡至少两个小时后, 可用吸管或者注射器冲击其表面以加快剥离速度, 去除表面金属。	由于欧姆接触面积比较小, 尽量不要超声
清洗	异丙醇或无水乙醇 (MOS级) 5min+DI水冲洗+N ₂ 吹干	镜检图形完整, 边缘线条笔直
退火	N ₂ 环境, 880°C, 45s	镜检欧姆接触表面均匀, 无变形, 无大颗粒出现
清洗	丙酮 (MOS级) 超声 5min+异丙醇或无水乙醇 (MOS级) 5min+DI水冲洗+N ₂ 吹干	夹片时注意尽量不要碰到图形区域
喷涂粘附剂	HMDS, 真空度约-80kPa 至 -100kPa, 120°C, 12min	检验仓门处皮套, 使得仓内真空度能顺利达到
甩胶	AZ-5214, 3s @500 转/min + 30s @4000 转/min	启动前确保样品吸紧, 防止样品飞出
烘胶 (前烘)	90s@95°C	清洗热板上的污物, 确保热板板面干净
光刻引线、电极	引线电极版, MA6/BA6, 6.5s	对准标记对准后, 最好将

	@10.7 mW/cm ²	显微镜镜头移至器件处， 确定对准再曝光
显影	JZX-3038, 35s-40s, DI水冲洗 +N ₂ 吹干	N ₂ 风力要小，防止把光刻 胶吹变形，镜检
等离子体去胶	真空度-97.3Pa, O ₂ 流量 3L/min, 200W 3min	去残胶
电子束蒸发	Ni/Au:50/150nm, 真空度≤ 2.0×10 ⁻³ Pa	金属蒸镀过程中需有人看 管机器，记录沉积速率
Lift-off	丙酮（MOS级）浸泡至少两个 小时后，可用吸管或者注射器 冲击其表面以加快剥离速度， 去除表面金属。	尽量不要超声
清洗	异丙醇或无水乙醇（MOS级） 5-6min+DI水冲洗+N ₂ 吹干	镜检图形完整，边缘线条 笔直
PECVD	1 μm的SiO ₂ , stage温度 350℃, 时间 7分 20秒	一般 200℃也可以做到。 如果太低可能不能有效起 辉
清洗	丙酮（MOS级）超声 5min+异 丙醇或无水乙醇（MOS级） 5min+DI水冲洗+N ₂ 吹干	夹片时注意尽量不要碰到 图形区域
喷涂粘附剂	HMDS, 真空度约-80kPa 至 -100kPa, 120℃, 12min	检验仓门处皮套，使得仓 内真空度能顺利达到
甩胶	AZ-5214, 3s @500 转/min + 30s @4000 转/min	启动前确保样品吸紧，防 止样品飞出
烘胶（前烘）	90s@95℃	清洗热板上的污物，确保 热板板面干净
光刻窗口	窗口版, MA6/BA6, 6.5s @10.7 mW/cm ²	对准标记对准后，最好将 显微镜镜头移至器件处， 确定对准再曝光

显影	JZX-3038, 35s-40s, DI水冲洗 +N ₂ 吹干	N ₂ 风力要小, 防止把光刻 胶吹变形, 镜检
BOE 腐蚀	腐蚀速度约为 100nm/min	腐蚀完扔入水中冲洗干 净, 吹干, 注意安全
贴片	把器件贴在特制 chip carrier(芯 片架)上	Chip carrier 设计尽量科 学, 保证引线时不出现交 叉线
引线键合	Westbond, 球形焊	通常第一点球形焊压在器 件上, 第二点是楔形焊, 在 chip carrier 上, 需要补 一个球形焊在楔形焊焊点 处

图 3.14 给出了器件加工完成后, 源漏间距为 $5\ \mu\text{m}$, 宽度为 $60\ \mu\text{m}$ 的一个器件光学显微镜图。

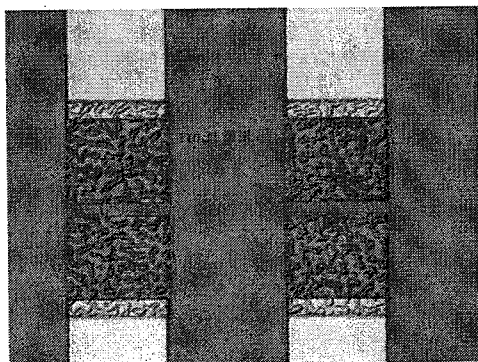


图 3.14 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器光学显微镜图

3.4 本章小结

本章主要对无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的制作工艺进行了讨论和工艺开发, 开发了一套制作传感器的工艺, 介绍了制作传感器所需要的主要工艺的原理, 并给出了工艺参数, 制作出一批完整可用的 AlGaIn/GaN HEMT 原型器件来, 为后续实验夯实基础。

第四章 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的表面修饰与表征

为了消除沉积金膜的影响,我们利用帽层 GaN 表面的氧化层,将 APTES 分子自组装至器件上,进而可以将抗体蛋白组装至器件表面,完成器件的表面生化修饰工作。

4.1 APTES自组装简介^[44]

所谓分子自组装,就是指将一些各自独立的、具有特殊官能团的无序分子在一定条件下自组装成一维、二维或者三维的有序周期结构。分子自组装的作用力一般包括范德瓦尔斯力、静电力和共价键(如氢键)等。其目的是在分子尺度上设计和组装具有特殊官能团的纳米有序组合体。

通过自组装技术可以制备自组装单分子膜,自组装单分子膜从结构上可以分为三个部分:一是分子头基,它会与固体表面的官能团通过共价键键合(如 Si-O 键和 S-Au 键等);二是分子中间链,一般是有机物,链与链之间有范德瓦尔斯力或者静电力作用,使得分子可以在固体表面紧密有序的排列着;三是分子末端官能团,即尾基,如 -CH₃, -OH, -NH₂, -SH, -CH=CH₂, -C≡CH 等,通过选择不同的末端官能团可以制备出不同物理化学性能的表面。

在自组装单分子膜体系中, APTES 自组装单分子膜由于其特殊的物理化学性能而得到广泛的研究,例如, APTES 自组装单分子膜表面带正电,同时末端官能团(氨基)还能与蛋白质分子或 DNA 分子中的羧基发生作用,并且不影响蛋白质和 DNA 分子的生物活性,因此 APTES 自组装分子膜在生物医学领域的研究中常被用来固定蛋白质、DNA 分子和细胞,本论文利用它把抗体蛋白组装至无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器表面。

4.2 GaN 表面修饰 APTES 的方法

把传感器表面功能化的方法一般有物理吸附法和化学键合法两种,物理吸附法就是指抗体分子表面官能团与传感器表面的官能团通过范德瓦尔斯力、氢键等发生物理吸附或者离子结合,虽然操作简单,但是受外部条件(如 pH 值、温度、溶剂性质以及溶液浓度等)的影响比较大,且容易脱落。所以本文主要采用化学键合法,所谓化学键合法就是抗体分子与传感器表面的官能团通过形成共价键的

形式连接起来。这种结合非常牢固，使用寿命长。具体操作步骤如下：

1. 取两片未加工的 AlGaIn/GaN 异质结基片，用体积比为 3:1 ($V_{H_2SO_4} : V_{H_2O_2} = 3:1$) 的浓硫酸加双氧水混合溶液清洗 30 分钟以上后用 DI 水冲净吹干取出；
2. 取其中一个放入紫外臭氧机中处理 30 分钟，确保 GaN 表面形成一层含有羟基的氧化层；
3. 把处理后的异质结基片放入 APTES 溶液 ($V_{APTES} : V_{\text{甲醇}} = 5\%$) 里，对其硅烷化，72 小时后用甲醇溶液和 DI 水各冲洗 10 分钟，吹干，此时 APTES 与 GaN 已经成功键合。

键合示意图可参见 4.5 节图 4.5，此处略去。

4.3 接触角测量表征

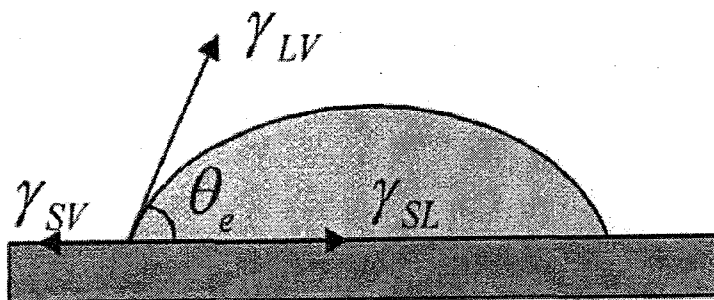
为了验证 APTES 分子已经成功被修饰在 GaN 表面，我们需要对表面修饰过程进行表征，首先使用的表征方法是接触角测量表征。

4.3.1 接触角测量原理

1805 年，T.YOUNG^[45]在论文里指出，若将液滴置于理想固体表面，当固、液、气三相达到平衡时（图 4.1），表面张力与接触角存在如下关系：

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4.1)$$

其中， γ_{SV} 为固-气表面张力， γ_{SL} 为固-液表面张力， γ_{LV} 为液-气表面张力， θ 为平衡接触角，这就是著名的杨氏方程。



4.1 理想固体表面的接触角

测量接触角的方法有很多,包括悬滴法、起泡法、斜板法和圆柱法等,本论文只介绍悬滴法,一般液滴滴入后,为了防止液滴蒸发对接触角测量带来影响,一般用一个玻璃罩罩住液滴进行测量。早期的测量办法是用照相机摄下图形,冲洗出照片,利用量角器等在照片上得到接触角,也有在接触角仪上安装带有量角器的低倍显微镜直接读取的。现在的接触角测量仪已经有了很大的发展,整个测量系统包含一个摄像系统,可以对整个测量过程进行监控拍摄,然后利用计算机对图像进行处理,直接得出接触角来。

4.3.2 实验部分与分析讨论

对未处理的和用 4.2 节中处理过的两个异质结基片进行接触角测量,液滴大小为 $2\mu\text{L}$,液滴滴下后,为了防止液滴蒸发、变形以及样品表面变化等,我们等 5 秒钟液滴稳定后即摄取图像,测量结果如图 4.2 所示。

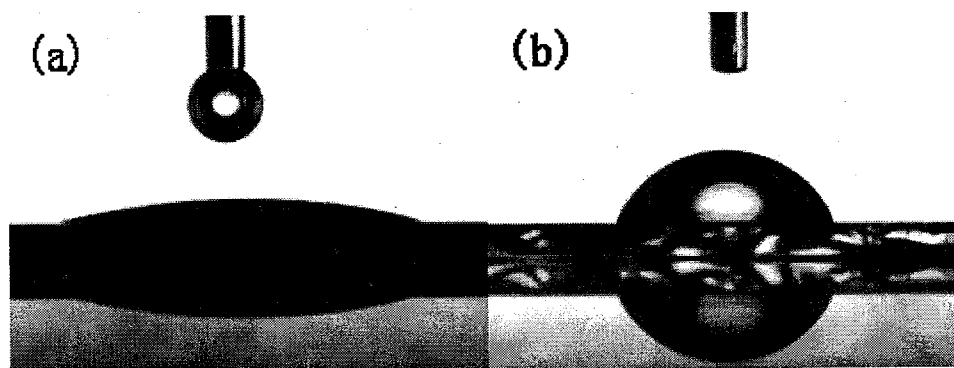


图 4.2 接触角测量图 (a) 未修饰(接触角=13.6°); (b) 修饰后(接触角=67.7°)

从上图可以很明显的看出,修饰与否,液滴的接触角有很大的不同,对于未修饰的片子,液滴的接触角只有 13.6° ,但是经 APTES 修饰过的基片,液滴的接触角却达到了 67.7° 。

很明显这表明 APTES 分子已经成功的被修饰在异质结片子的表面,在基片表面已经形成了 APTES 分子链,液滴滴下后,受 APTES 分子链的影响,同样体积的液滴形状更加趋于球状体结构,接触角因此也更大。

4.4 静电吸附定位金颗粒法表征

论文还采用了静电吸附定位金颗粒的方法对 APTES 表面修饰进行了表征,从而获得了更加确凿的证据以证明 APTES 分子已经被成功修饰上。

4.4.1 静电吸附定位金颗粒原理

由于 APTES 分子的一端含有氨基 ($-NH_2$)，在水溶液中容易与氢离子 H^+ 结合形成带正电的氨基官能团 ($-NH_3^+$)，因此，如果在溶液里加入带负电的金颗粒，则根据异性相吸原理，金颗粒会被吸附，从而被定位在异质结的表面，如图 4.3 所示。此时通过观察表面是否有金颗粒，即可判断 APTES 分子是否被成功修饰在 GaN 表面。

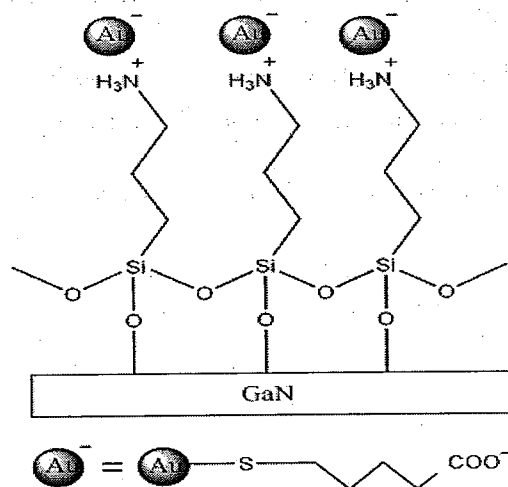


图 4.3 静电吸附法定位金颗粒原理

4.4.2 实验部分与分析讨论

取一个完成 APTES 修饰步骤后的异质结基片，浸入直径为 5nm，pH=7 的金颗粒溶液中，半小时后取出，用甲醇溶液冲洗 10 分钟后吹干，放入扫描电子显微镜 (SEM) 中观察基片表面情况，结果如图 4.4 所示。

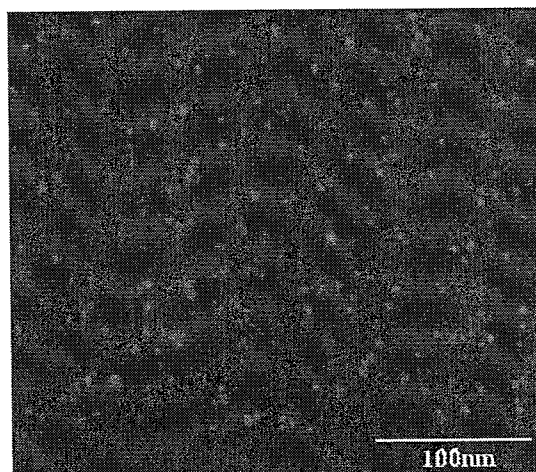


图 4.4 吸附后 GaN 表面的 SEM 图像

从SEM图我们可以看到，GaN表面有许多金颗粒，由于基片已经用甲醇溶液冲洗过，所以可以认为，这些金颗粒由于带有羧基官能团(-COO⁻)而在静电力的作用下，被吸附在了APTES单分子膜的尾基(-NH₃⁺)处，由此说明APTES分子已经成功被修饰在GaN表面。

4.5 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的表面抗体修饰

既然 4.3 节和 4.4 节已经成功表征了 APTES 分子表面修饰，利用 APTES 分子生化修饰传感器传感表面的步骤如图 4.5 所示。

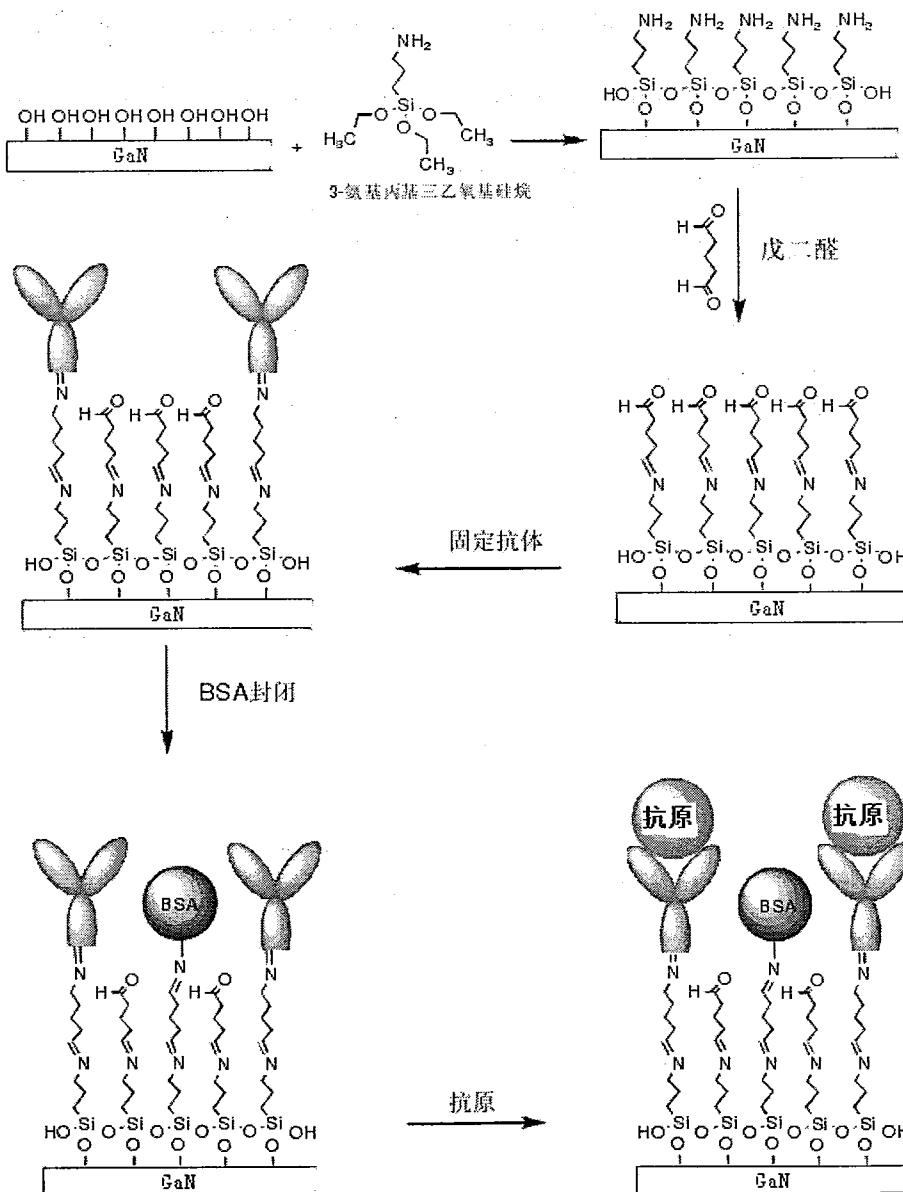


图 4.5 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的表面抗体修饰过程示意图

解释如下:

1. 利用 4.2 节介绍的方法, 在传感器的传感区域修饰上 APTES 单分子膜;
2. 把修饰过的传感器放入 2.5% 的戊二醛溶液中, 持续 1 个小时。由于戊二醛有两个醛基, 其中一端可以与 APTES 上的氨基反应生成西夫碱, 另一端可以与蛋白质上的氨基反应, 于是可以把蛋白质固定在传感器传感区域表面;
3. 加入 $200 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的抗体蛋白 (兔抗山羊免疫球蛋白 (IgG)) 溶液反应 1 小时, 使得 -COO 充分与抗体蛋白结合, 用磷酸盐缓冲液 (PBS) 冲洗干净; PBS 缓冲液 (pH=7.2~7.4) 的配比是: NaCl: 137mmol/L, KCl: 2.7mmol/L, Na_2HPO_4 : 10mmol/L, KH_2PO_4 : 2mmol/L。
4. 用 PBS 冲洗后, 加入 1 mg/ml 的牛血清蛋白 (BSA), 30 分钟后取出, 保证活性位点被封闭;
5. 测试时, 固定在传感器表面的抗体通过识别待测溶液中的抗原, 实现对待测物的检测。

4.6 本章小结

本章主要介绍了加工完成的传感器件的测试前一些准备工作, 对无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的传感区域进行了 APTES 表面修饰, 分别采用了接触角测量仪和静电吸附定位金颗粒的方法对表面修饰进行了初步表征, 实验结果都表明 APTES 分子已经成功的修饰在传感器的传感区域, 最后我们介绍了传感器生化修饰和活性位点封闭的方法, 为后续测试做好准备工作。

第五章 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的封装与性能测试

我们对加工完成 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器进行简单初步的性能测试，主要包括器件本身的性能测试和结构尺寸测试等，然后对器件进行了表面生化修饰，最后对传感器进行了山羊免疫球蛋白 (IgG) 测试，由于是溶液和液体测试，我们用 PDMS 对器件进行了简单的封装。

5.1 PDMS 封装

5.1.1 PDMS简介^[46]

PDMS，学名聚二甲基硅氧烷，其单体分子结构式如图 5.1 所示。

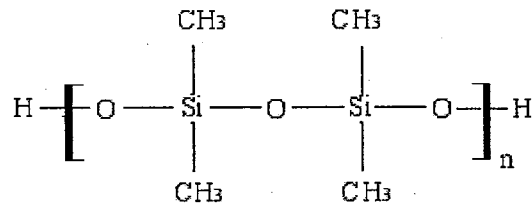


图 5.1 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 分子结构

PDMS 基质内含有很多硅氧烷低聚体和硅氧烷交联体，每个硅氧烷交联体内含有很多硅氢键，形成很多个反应位点，在催化剂的作用下，每个反应位点会与硅氧烷低聚体发生交联反应，最终形成复杂的三维结构。PDMS 基质与固化剂的比值一般为 10:1，增加固化剂会增加结构的交联数目，从而使得最后的弹性体的硬度增大，反之，减少固化剂会使得弹性体的硬度减小。

PDMS 作为生物传感器件封装时的优良选择，有其独特的性能，包括：1. 低的聚合温度，单体可以在 60~100°C 数小时内聚合成型；2. 生物惰性，无毒性，可用于细胞固定等；3. 表面可进行多种化学处理，如亲水性处理和钝化处理；4. 低的导电性；5. 可与其他材料，如玻璃、硅、GaN 等封合制作芯片；6. 易加工，成本低。

5.1.2 PDMS 臭氧表面改性机理^[46]

紫外臭氧机中的工作气体在外加电场的作用下，其中的自由电子被加速而获得比较高的能量，这些高能电子与气体分子或者原子发生碰撞，使之发生电离、

激发等变化，产生高能量的激发态分子、电子、离子等。而PDMS分子内结合的键能是比较低的。因此当高能的等离子体与PDMS分子表面碰撞时，会发生能量的交换。这个过程主要表现为高能的激发态氧等离子体与PDMS分子表面的硅氧烷链上的硅原子反应，使表面层的部分 $-CH_3/-CH_2-$ 等基团消失，同时在硅氧烷链上产生活性自由基和不饱和中心，此时，PDMS分子表面形成活化表面，活化表面再与氧等离子体发生氧化反应，于是PDMS分子表面就形成了一些 $-OH$ 、 $-COOH$ 等极性基团，完成PDMS分子表面改性。

5.1.3 PDMS 与 GaN 键合实验

键合实验步骤如下：

1. 将质量比为 10:1 的 PDMS 基质与固化剂充分均匀的混合，脱气后放入烘箱中在 100°C 下固化 30 分钟，得到键合用的 PDMS 基片；
 2. 清洗 4 片 GaN 基片（丙酮+异丙醇，超声 5-6min，用体积比为 3:1 的浓硫酸加双氧水混合溶液 ($V_{H_2SO_4} : V_{H_2O_2} = 3:1$) 清洗 30 分钟以上后用 DI 水冲净吹干)；
 3. 用 PECVD 在 GaN 基片上蒸镀上 $1\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 ，再利用紫外臭氧机，将蒸镀过 SiO_2 后的 GaN 基片放入紫外臭氧机处理 30 分钟；
 4. 将 PDMS 基片放入紫外臭氧机里，分别处理 5 分钟、10 分钟、20 分钟和 30 分钟；
 5. 将处理后的 PDMS 基片与 GaN 基片在 1 分钟内贴合，表面施加以一适当质量的重物，常温下贴合 48 小时。
- 48 小时后，观察键合情况，结果如下图所示：

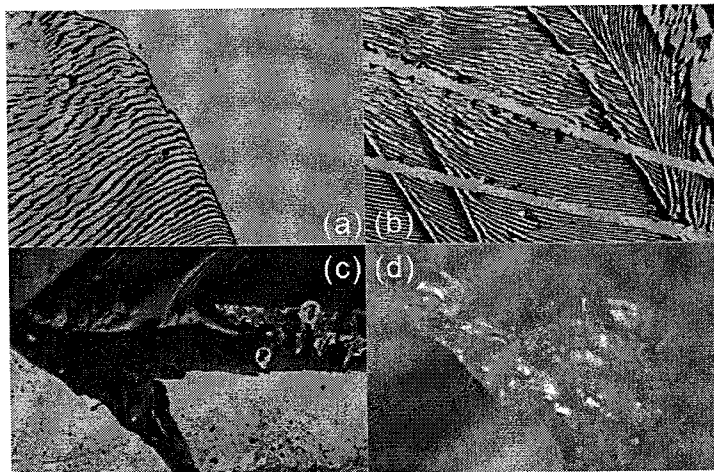


图 5.2 PDMS 与 GaN 键合实验，PDMS 分别被紫外臭氧机处理：(a) 5 分钟；(b) 10 分钟；(c) 20 分钟；(d) 30 分钟

从上图我们可以看出，当 PDMS 被紫外臭氧机处理的处理时间为 5 分钟时（图 5.2 (a)），PDMS 与 GaN 几乎键合不上，边缘处完全脱落，中间部位也只有少量键合；处理时间上升至 10 分钟（图 5.2 (b)），情况有所改观，GaN 基片的边缘处也有少量键合；处理时间继续增加至 20 分钟（图 5.2 (c)），可以发现，GaN 基片的中间处已经完全键合，边缘处仍然只有少量键合；当处理时间增加为 30 分钟时（图 5.2 (d)），GaN 基片的边缘和中间均完全键合。

我们接着取出 3.3 节制作完成后的无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器，用本节所说方法，将一定厚度的 PDMS 与器件键合，使得栅极区域形成一槽状结构，如图 5.3 所示，完成器件测试前最后的准备工作。

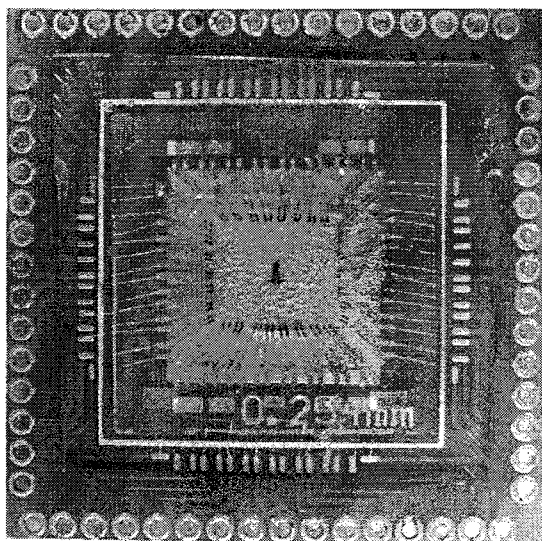


图 5.3 PDMS 键合后的传感器器件图

5.2 欧姆接触测量

欧姆接触是表征器件制作好坏的一个重要参数，欧姆接触的制作优良决定了器件源漏电阻的大小，进而决定了器件的性能，欧姆接触的一个重要参数就是比接触电阻率 ρ_c ，所以在测试前我们利用传输线理论对器件的比接触电阻进行了表征。

5.2.1 传输线原理^[47]

图 5.4 给出了传输线测量的计算图形，测量电阻是由 2 倍接触电阻 $2R_c$ 与沟道电阻串联而成（图 5.4 (a)），电流主要流经欧姆接触的边缘处，远离欧姆接触边缘的电流很小，近似认为欧姆接触是半无限宽的。同时，为了简化计算，近似认为导电层的宽度与欧姆接触下方的 GaN 层宽度相等。

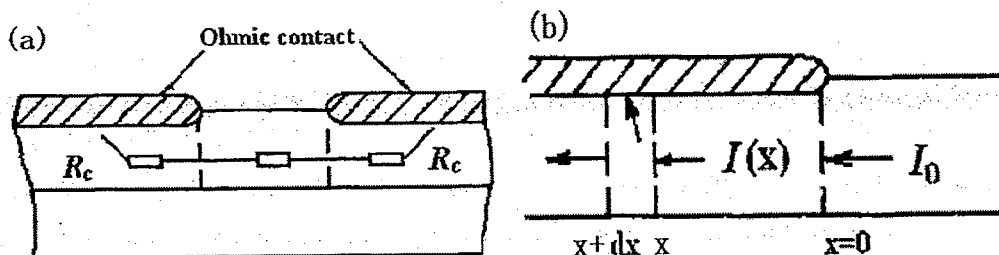


图 5.4 欧姆接触的计算图形

图 5.4 (b) 中，电流 $I(x)$ 定义为流经微分长度为 dx ($x \rightarrow x + dx$) 的横截面的电流，则有

$$\begin{cases} I(x) = \frac{dV}{dR} \\ R(x) = \frac{R_{sh} dx}{W} \end{cases} \quad (5.1)$$

其中， dV 是 dx 内的电压降， W 点欧姆接触面的宽度， R_{sh} 是欧姆接触下方有源层的薄层电阻，在 $x \rightarrow x + dx$ 处，有一部分电流 $dI(x)$ 流向金属与 GaN 的接触处，设比接触电阻率为 ρ_c ，则

$$dI(x) = \frac{V}{\rho_c / (W \cdot dx)} = \frac{WV dx}{\rho_c} \quad (5.2)$$

联立 (5.1) 和 (5.2) 得

$$\begin{cases} \frac{dI(x)}{dx} = \frac{WV}{\rho_c} = \frac{d^2V}{dR dx} \\ \frac{\rho_c}{R_{sh}} \frac{d^2V}{dx^2} - V = 0 \end{cases} \quad (5.3)$$

式 (5.3) 的解为

$$\begin{cases} V(x) = V_0 \exp(-x/L_T) \\ I(x) = I_0 \exp(-x/L_T) \end{cases} \quad (5.4)$$

其中

$$\begin{cases} L_T^2 = \rho_c / R_{sh} \\ I_0 = V_0 W L_T / \rho_c \end{cases} \quad (5.5)$$

实际实验中，测量的电阻 $R_{测}$ 有如下关系：

$$R_{测} = 2R_c + \frac{R_{sh}}{W} L \quad (5.6)$$

其中， L 为接触距离，实际的测试版图中，通常有不同的 L ，从而 $R_{测}$ 关于 L 的函数是一条直线，如图 5.5，斜率为 R_{sh}/W ，截距为 $2R_c$ ，与 L 轴的交点为 $2L_T$ ，

由此曲线，再根据公式 (5.5)，即可求得： $\rho_c = R_c \cdot L_T \cdot W$ (5.7)

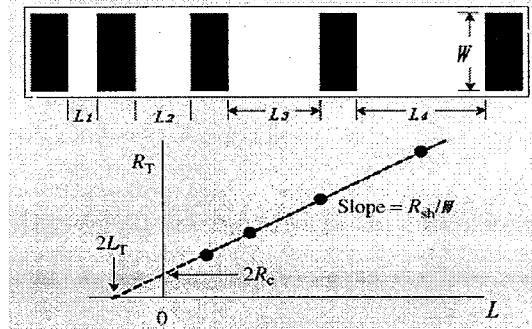


图 5.5 传输线模型示意图

5.2.2 欧姆接触测量结果与分析讨论

我们利用高精度探针台对传输线模型进行了测量，结果如图 5.6 所示。

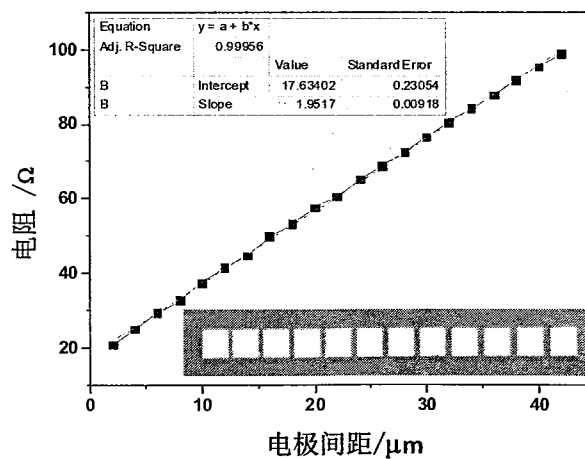


图 5.6 传输线电极间电阻与电极间距的关系曲线（插图为传输线光学显微镜照片）

由图 5.6 我们可以看出, 电极电阻和电极间距呈现了比较好的线性关系, 这表明我们形成了比较好的欧姆接触, 为了计算的准确, 我们把数据分成了四组分别计算比接触电阻率, 分别求解。第一组 L 值为 (2,4,6,8,10,12), 第二组为 (14,16,18,20,22,24), 第三组为 (26,28,30,32,36,38), 第四组为 (2,8,16,24,32,42), 结果如表 5.1 所示。欧姆接触的比接触电阻率为 $7.82 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 满足器件测量要求。

表 5.1 比接触电阻率测量结果

组别 参数	1	2	3	4
斜率 R_{sh}/W	2.0628	1.9934	1.9144	1.9552
截距 $2R_c$	16.613	17.222	18.916	17.487
接触面宽度 W	200	200	200	200
L_T	4.03E-04	4.32E-04	4.94E-04	4.47E-04
比接触电阻率 ρ_c	6.69E-05	7.44E-05	9.35E-05	7.82E-05
ρ_c 平均值 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	7.82E-05			

5.3 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器电学测量

在对器件进行表面生化修饰之前, 论文首先对器件的电学特性进行了测量, 主要研究了不同尺寸传感区域的 $I_{ds} - V_{ds}$ 特性, 然后, 我们对特定尺寸的、生化修饰后的器件在加入 PBS 缓冲液前后的 $I_{ds} - V_{ds}$ 特性进行了研究, 最后我们对山羊免疫球蛋白 (IgG) 进行了浓度测量。

5.3.1 不同尺寸的传感器 $I_{ds} - V_{ds}$ 特性测量

我们利用一台 KEITHLEY 2636A 数字源表采集室温下的器件的源漏电流 I_{ds} 以及源漏电压 V_{ds} , 为了去除背景噪音的影响, 我们的器件是被放在一个接地密封的金属箱里进行的, 密封箱里有一探针台, 探针台的探针与器件源漏电极相连, 提供电压。整个测试装置如图 5.7 所示。

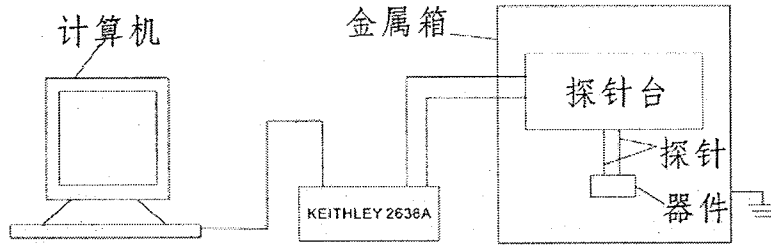


图 5.7 无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器电学测量装置示意图

首先器件作为晶体管，论文对 ($L=5\ \mu\text{m}$, $W=160\ \mu\text{m}$) 的器件首先进行了 $I_{ds} - V_{ds}$ 测量, V_{ds} 取值从 0V 到 1V, 结果如图 5.7 所示。

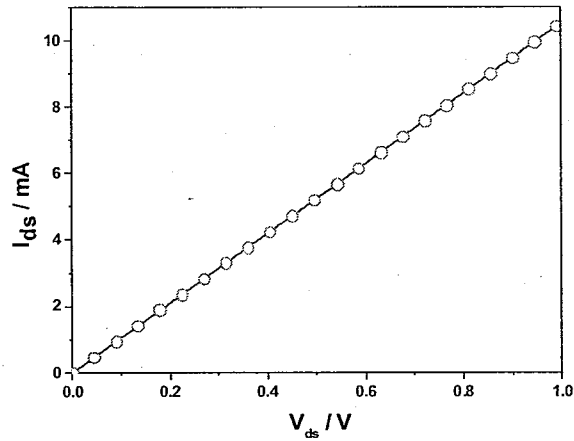


图 5.7 AlGaIn/GaN HEMT 的 $I_{ds} - V_{ds}$ 特性曲线

从上图我们可以看到, 当 V_{ds} 从 0V 增加到 1V 时, $I_{ds} - V_{ds}$ 特性曲线几乎呈现一个线性关系, 这表明此时 V_{ds} 足够小, 器件的工作区域还处在线性区。我们继续增大 V_{ds} 取值范围, 当 V_{ds} 从 0V 增加到 5V 时, 测得结果如图 5.8 所示。

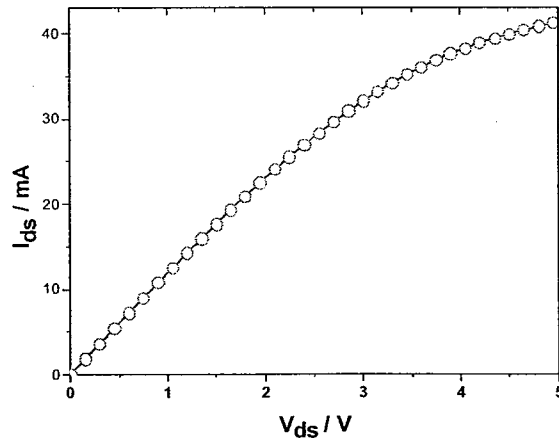


图 5.8 AlGaIn/GaN HEMT 的 $I_{ds} - V_{ds}$ 特性曲线

显然, 当 V_{ds} 增大到 5V 时, 器件的 $I_{ds} - V_{ds}$ 曲线开始出现饱和现象, 这就意味着随着电压的增大, 沟道的电导开始减小, 从而 $I_{ds} - V_{ds}$ 曲线的斜率减小。

接着我们研究了源漏间距 L 对电流的影响, 固定 $W=160 \mu\text{m}$, 我们研究了不同 L 下的 $I_{ds} - V_{ds}$ 曲线, 结果如图 5.9 所示。

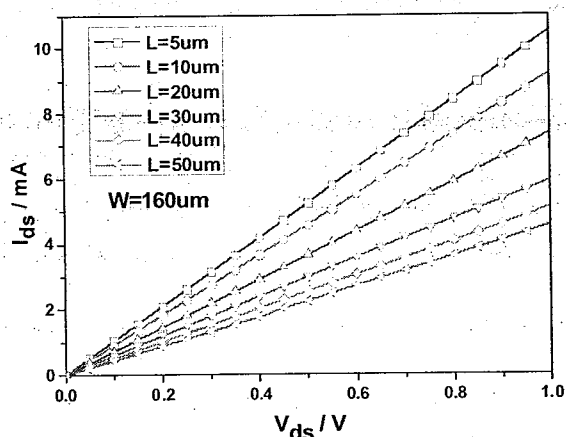


图 5.9 不同 L 的 HEMT 的 $I_{ds} - V_{ds}$ 曲线

我们看到, 随着 L 的增大, 相同的 V_{ds} 下, I_{ds} 是减小的, 这也符合公式 (2.13), 为了进一步与理论做比较, 我们选取 $V_{ds}=500\text{mV}$ 时的 I_{ds} 值, 以 L 为横轴绘成曲线, 结果如图 5.10 所示。一个很明显的非线性递减关系出现在图中, 同时随着 L 的增大, I_{ds} 在减小, 这一结果与第二章传感器设计部分 (2.3.2 节) 的讨论是一致的。这表明 L 的增大, I_{ds} 和跨导是降低的, 这对传感器的性能测量是不利的, 所以我们在源流电流测量的时候, 应该选取 L 最小, 也就是 $5 \mu\text{m}$ 的器件。

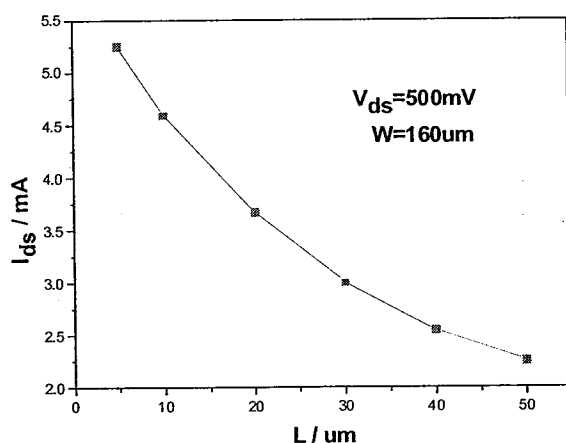


图 5.10 相同 V_{ds} 下, HEMT 的 I_{ds} 与 L 的关系曲线

固定 $L=5 \mu\text{m}$ 不变, 我们研究了 $I_{ds} - V_{ds}$ 与 W 的变化关系, 如图 5.11 所示。

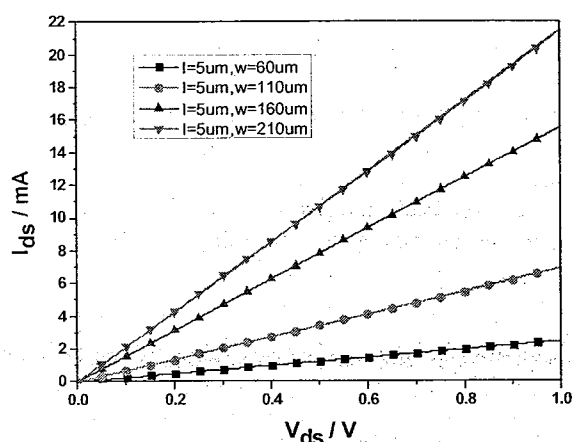


图 5.11 不同 W 的 HEMT 的 $I_{ds} - V_{ds}$ 曲线

随着 W 的增大, 相同的 V_{ds} 下, I_{ds} 随之增大, 同样, 取 $V_{ds}=500\text{mV}$ 时作 $I_{ds} - W$ 曲线, 如图 5.12 所示。 I_{ds} 与 W 之间基本呈一线性增长关系, 这一结论与公式(2.13)也是一致的。

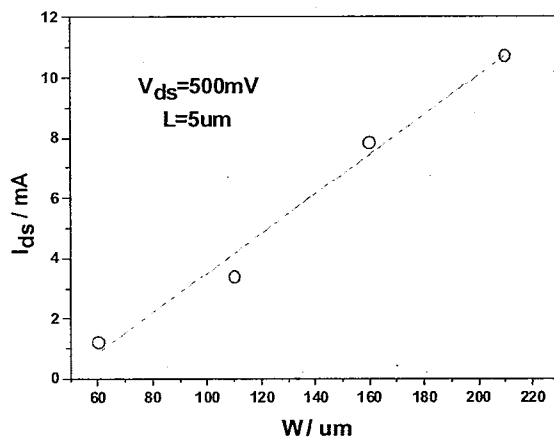


图 5.12 相同 V_{ds} 下, HEMT 的 I_{ds} 与 W 的关系曲线

5.3.2 PBS 缓冲液测量

对器件进行表面生化修饰(具体步骤见第四章 4.5 节)后, 我们对 $L=5\ \mu\text{m}$, $W=110\ \mu\text{m}$ 的器件进行了 PBS 响应测试, 研究了器件在加入 PBS 前后的 I_{ds} 变化情况, 我们的测量数据全部是器件工作在线性区的结果, 即 V_{ds} 从 0V 线性增加到 1V , 如图 5.13 所示。插图是器件的 $I_{ds} - V_{ds}$ 曲线在 0.7V 到 0.9V 之间的放大图, 显示了在这个区间的 I_{ds} 在 PBS 加入前后的具体情况。每组试验都重复了三次, 试验结果都呈现了很好的重复性。

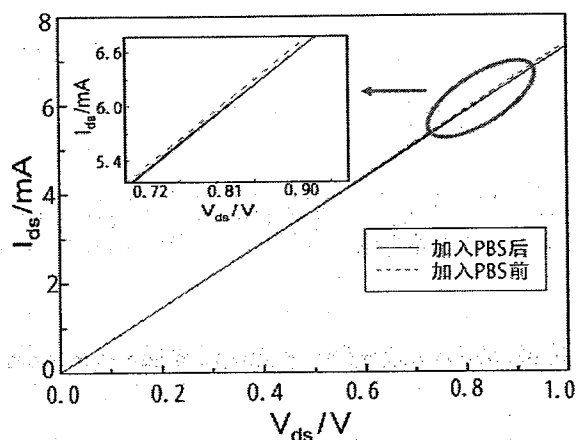


图 5.13 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器加入PBS前后的 $I_{ds} - V_{ds}$ 特性曲线 (插图是 0.7V 到 0.9V 的放大图)

根据第二章 2.3 节相关讨论, 加入PBS时, 传感区域的电荷会受到这一微弱变化的影响, 进而改变AlGaIn/GaN HEMT沟道中 2DEG浓度, 导致器件电导的降低, 同样的 V_{ds} 下, I_{ds} 变小。

5.3.3 山羊免疫球蛋白 G(IgG)测量

把器件的源漏电压 V_{ds} 固定在 500mV, 测量山羊免疫球蛋白G(IgG)加入前后源漏电流 I_{ds} 的变化情况。测量开始前, 器件传感区域充满PBS溶液, 记录此时的 I_{ds} 。30 秒后, 通入 0.1 ng/ml 的山羊IgG溶液到传感区域, 如图 5.14 所示。此时 I_{ds} 呈现出了一个明显的下降趋势, 并且在 13 秒后趋于稳定, 电流下降幅值大约 $30\mu\text{A}$, 这比B.S.Kang等人制作的传感器对待测物质的响应提高了 7 倍多^[48]。这意味着山羊IgG同HEMT表面修饰上的兔抗山羊IgG抗体发生了反应, 进而降低了沟道的电导。

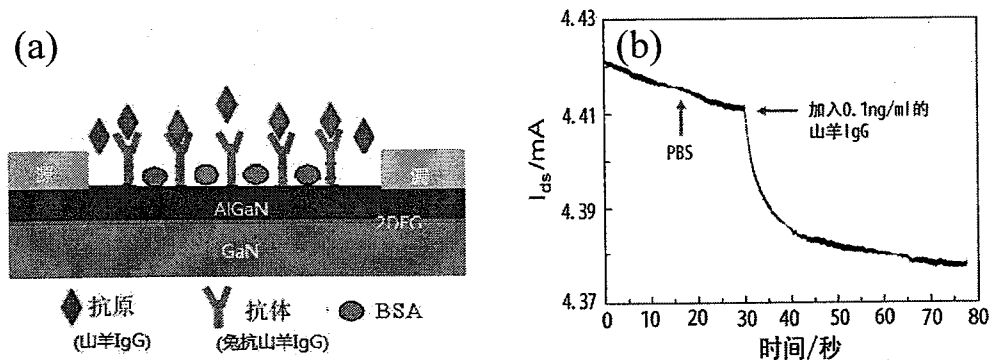


图 5.14 山羊 IgG 测量图 (a)反应原理; (b)器件 I_{ds} 随时间的变化曲线

我们又对不同浓度的山羊 IgG 进行了测量，以验证该传感器可用于生化检测。配制了浓度分别为 1 ng/ml, 0.5 ng/ml, 0.1 ng/ml, 分别滴入传感器的传感区域，反应时间为 50 秒，测试结果如图 5.15 所示。图 5.15 中传感器可以实时反映待测溶液中平衡关系建立的动态过程。可以看出传感器本身的响应时间很短，可以认为是瞬时的，能够满足实时检测的要求。在一定程度上说明了该传感器在生化传感领域会有广阔的应用前景。

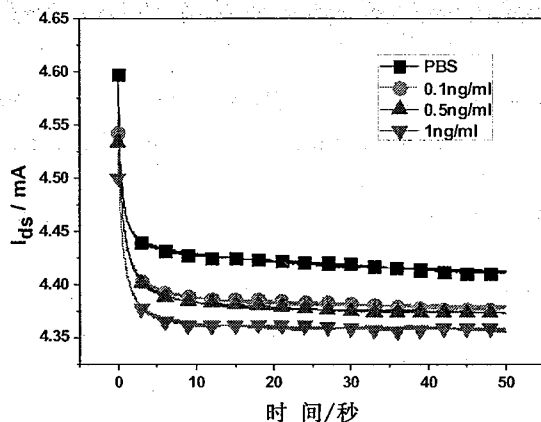


图 5.15 不同浓度下的器件的 I_{ds} 随时间变化曲线

在不同的浓度下， I_{ds} 有不同的基线，这表明我们的传感器对生物样品有很好的区分，传感器的探测极限在 10^{-10} g/ml。我们将 PBS 基线值与不同浓度的 IgG 基线值的差 ΔI_{ds} 与浓度做曲线，如图 5.16 所示。虽然随着浓度的增加， ΔI_{ds} 有递增的趋势，但是线性度不太好。

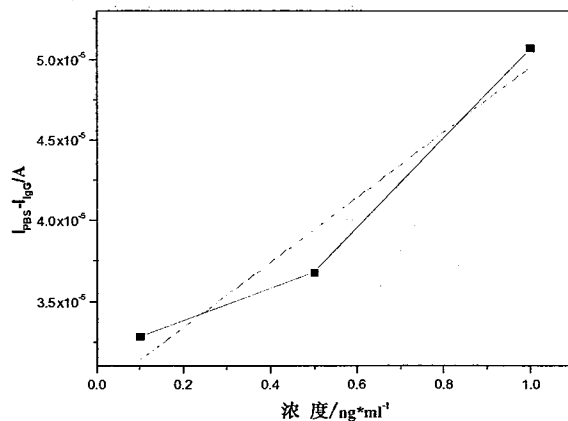


图 5.16 传感器的 I_{ds} 与山羊 IgG 浓度的关系曲线

5.4 本章小结

本章主要介绍了传感器的封装问题以及对传感器的性能的初步测量。在做封

装实验时,我们利用PDMS与GaIn键合做成槽状结构,并且发现,当把PDMS膜状基片和GaIn都用紫外臭氧机处理 30 分钟后,键合效果最佳,边缘和中心都基本完全键合。针对传感器的性能测量,我们首先研究了其 $I_{ds} - V_{ds}$ 曲线, V_{ds} 在 0-1V 内,器件基本工作在线性区域,但是当 V_{ds} 增加到 5V时,器件逐渐趋于饱和状态。对器件的结构研究,我们发现实验结果同理论讨论是一致的,器件的 I_{ds} 同传感区域的长 L 成反比,同传感区域的宽 W 成正比。传感器在滴入PBS前后, I_{ds} 有明显变化,在滴入不同浓度的山羊IgG时,也会有不同的基线,传感器的探测极限在 10^{-10} g/ml以下,从而证明了这种传感器可用于生化领域的检测。

第六章 总结展望

针对当前 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器因在传感区域沉积金膜而影响灵敏度的问题, 开发制作了一个无栅的 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器。在其传感区域修饰了一 APTES 分子用作固定待检测分子识别元件, 利用接触角测量仪和静电吸附金颗粒法对其表面修饰进行了初步表征。在室温下, 对 0.1ng/ml 的山羊 IgG 进行了测量, 同 PBS 相比, HEMT 的源漏电流呈现了大约 30 μA 的电流降。最后, 对不同浓度的山羊 IgG 进行了测量, 证明了这种无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器可用于生化领域的检测。

6.1 全文总结

本论文完成的具体研究工作包括以下几个方面:

1. 根据当下的研究热点和实际情况, 结合 GaN 基器件本身的优点和特点, 选择 AlGaIn/GaN HEMT 作为生物传感器, 制作无栅结构, 并对传感区域进行修饰, 从而达到生化探测的目的。

给出了生物传感器的理论模型, 在分析 HEMT 的结构和工作原理的基础上, 通过理论分析 HEMT 的源漏电流、跨导与器件结构尺寸的参数关系, 结合工艺的可行性, 设计了传感区域(窗口)尺寸包括 ($L=5 \mu m, W=60 \mu m$)、($L=5 \mu m, W=110 \mu m$)、($L=5 \mu m, W=160 \mu m$)、($L=5 \mu m, W=210 \mu m$)、($L=10 \mu m, W=160 \mu m$)、($L=20 \mu m, W=160 \mu m$)、($L=30 \mu m, W=160 \mu m$)、($L=40 \mu m, W=160 \mu m$) 和 ($L=50 \mu m, W=160 \mu m$) 等多组可对比器件。

2. 从工艺可行性和兼容性出发, 设计了一套适合的无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器版图, 并开发出其制作工艺参数, 制作出了一批性能良好的原型器件。

3. 通过一系列手段, 成功利用 APTES 分子将抗体蛋白键合到传感器的传感区域, 通过接触角测量仪和静电吸附金颗粒的手段, 对表面修饰进行了初步表征, 接触角测量显示, 修饰前接触角为 13.6° , 修饰后接触角为 67.7° ; 在 SEM 观测中, 放入金颗粒溶液半小时的修饰 GaN 片子能明显看到大量金颗粒, 从而验证了 APTES 分子已经成功键合在传感器表面。

4. 利用 PDMS 对器件进行了封装, 当把 PDMS 和器件表面都利用紫外臭氧机都处理 30 分钟时, 可以获得比较好的键合效果, 边缘和中心处都几乎完全键合上。

5. 对制作完成的器件进行了欧姆接触测量, 利用传输线理论, 得到器件欧姆接触的比接触电阻率为 $7.82 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

6. 对器件结构尺寸与源漏电流 I_{ds} 的关系进行了实验研究, 结果发现, 器件的 I_{ds} 随着传感区域的长度增加而反比例减小, 随着传感器与的宽度增加而线性增加, 实验结果与理论是一致的。

7. 器件在加入 PBS 前后 I_{ds} 有明显的区别, 加入 PBS 后, I_{ds} 出现下降趋势。而若加入 0.1 ng/ml 山羊 IgG 后, 与 PBS 相比, I_{ds} 又出现了一个大约 $30 \mu\text{A}$ 的下降。如果测量不同浓度的山羊 IgG, 器件 I_{ds} 则出现不同的基线, 探测极限在 10^{-10} g/ml 以下。

本论文的创新点在于: 利用 APTES 分子直接修饰 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器, 与现有的、传统的通过在传感区域沉积金膜进行修饰相比, 缩短了待测目标分子对 2DEG 的调控距离, 从而提高了生物传感器的灵敏度与检测极限。

6.2 研究展望

AlGaIn/GaN HEMT 无栅生物传感器涉及微纳电子学、生物、化学、微机械加工等各方面的知识, 由于时间、实验条件和作者水平的有限, 论文从传感器基本原理出发设计传感器尺寸结构, 对传感器的加工进行了深入的研究讨论, 给出了表面修饰的方法和两种表征手段, 并对传感器的测量进行了简单初步的测量, 有很多不完善和考虑不周全的地方, 为实现 AlGaIn/GaN HEMT 无栅生物传感器的实用化, 还有大量的后续工作要做, 作者认为可以从以下几个方面进一步研究:

1. 论文对 APTES 分子修饰传感器表面做了两方面的初步表征, 可以继续进一步做表征实验, 以获得更加确凿的证据证明 APTES 分子成功修饰上, 可以采用目标比较流行的傅氏转换红外线光谱分析仪 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 做进一步元素和官能团分析。

2. 利用传感器对不同浓度的山羊 IgG 做进一步测量, 获取更多数据, 分析电流与浓度非线性的原因, 尝试给出传感器灵敏度。

3. 有无金膜器件的对比实验、特异性抗原抗体的辨别以及多通道无栅 AlGaIn/GaN HEMT 生物传感器的研制是下一步工作的重点。

4. 近年来越来越多的研究人员投入到 AlGaIn/GaN HEMT 无栅生物传感器的研究中来。