

一种新型的光寻址电位传感器研究

韩泾鸿, 徐 磊, 张 虹, 顾丽波

(中国科学院电子学研究所, 传感技术国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 依据光寻址电位传感器(LAPS)工作原理和光生载流子在硅片中扩散理论, 提出了一种正面光照的LAPS新结构设计, 在正面光照方式的测量池、插件式芯片和硅尖阵列芯片等方面具有创新性. 新型LAPS的光电流信号比背面照射的提高了4倍; 在检测标准缓冲溶液pH4.00、pH6.86、pH9.18的pH值时, 线性相关系数0.9999, 灵敏度为501 mV/pH. 重复检测pH9.18标准缓冲溶液四次的标准偏差和变异系数分别为0.57 mV、0.048%. 最后, 分析了三电极测量方法和新型LAPS结构特色、以及LAPS电解质电导对光电流的影响等.

关键词: 光寻址电位传感器(LAPS); 微电子机械加工技术(MEMS); 阵列芯片; 光电流

中图分类号: TN29 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112(2004)08-1382-04

A New Type of Light Addressable Potentiometric Sensors

HAN Jingzhong, Xu Lei, ZHANG Hong, GU Lili

(State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Based on the working principle of the light addressable potentiometric sensors (LAPS) and the diffusion theory about the photo-carrier in a silicon chip, a design of the new LAPS structure was advanced newly, with the measuring cell by front illumination, the quickset of LAPS array chip and the silicon tips array. The photocurrent signal of the new LAPS is five times photocurrent of the LAPS by back illumination. When this sensor was used for determining pH value in buffer solution of pH 4.00, pH 6.86, pH 9.18, the correlation coefficient is 0.9999, the response sensitivity is 501 mV/pH, the standard deviation and variation coefficient for 4 times performances response to buffer solution of pH 9.18 were found to be 0.57 mV and 0.048% respectively. Finally, this paper analyzed and discussed the testing method of three electrodes, feature of the new LAPS and the infections of conductance of waiting testing electrolyte on photocurrent.

Key words: LAPS; MEMS; array chip; photocurrent

1 引言

光寻址电位传感器(Light addressable potentiometric sensor, LAPS)是由美国加州分子器件公司 Dean G Hafeman 等人于本世纪八十年代末发明, 采用表面光伏技术(SPV)的半导体敏感器件^[1]. LAPS 具有应用范围广、强大的光寻址能力、极高的灵敏度、较高的稳定性、所需样品少、测量范围宽、检测时间短等优点, 成为生物传感技术的新星. 由于它具有上述优点, LAPS自问世以来得到了广泛的研究, 并由此产生了大量的应用. LAPS 已经被用来测量 pH、氧化还原电位、离子浓度、细菌生长的检测、酶促反应及免疫反应等.

国外对 LAPS 开展了深入的研究, 应用范围较为广泛. 为了寻找提高 LAPS 性能的途径, 许多研究人员对 LAPS 进行了深入的研究. 我们实验室对光、机、电一体化的 LAPS 系统先后进行了机理分析、性能及其应用研究, 已有相关的报道^[2]. 理论与实验结果告诉我们, LAPS 的光寻址电流信号的大小、稳

定性直接影响系统的检测精度和重复性. 本文根据 LAPS 工作原理和光生载流子在硅片中扩散理论分析得出采用正面光照方式的光寻址电流信号比背面光照的大数倍, 提出了一种正面光照方式测量池; 在插件式阵列芯片、具有光栅功能的网格型 Pt 薄膜辅助电极和硅尖阵列微结构芯片等方面提出了创新性的设计, 拟从改善 LAPS 光电流的角度提高 LAPS 的性能.

2 理论分析

2.1 LAPS 响应^[1, 2]

LAPS 是场效应传感器家族中的一员, 其基本结构类似于 CHEMFET. LAPS 与 CHEMFET 都是基于 EIS(电解质溶液/绝缘层/半导体)结构的器件. 图 1 为 LAPS 原理示意图, 芯片 EIS 结构可以认为是将 MIS(金属/绝缘层/半导体)结构的金属层去掉, 绝缘层直接与电解质接触. 我们仍然将它当作 MIS 结构分析. 在偏置电压 V 作用下, 半导体表面产生空间电荷区, 同样

存在电容效应. 以 P 型半导体为例, 当 $V < 0$ 时, 半导体与绝缘层界面多数载流子(空穴)处于电荷积累状态, 相当于一个具有很大的电容器, 电流几乎为零; 当 $V > 0$ 时, 界面的空穴处于耗尽状态的空间电荷区, 相当于

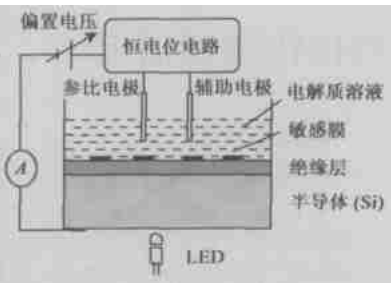


图1 LAPS示意图

一个电容随 V 变化的电容器, V 增大到使空间电荷区变得最小直到形成强反形状态. 在红外高频调制光源选择性地照射 LAPS 芯片正面或背面的特定区域, 导致 Si 片产生电子-空穴对. 当 $V < 0$ 时, 大容量的电容继续电荷积累; 当 $V > 0$ 时, 光生载流子被空间电荷区分离, 导致外电路产生光电流, 随 V 增大光电流直至饱和. 光电流随偏置电压变化而变化的 LAPS 曲线的形状和特征与 MIS 器件的高频 $C2V$ 曲线相似.

LAPS 采用红外调制光束寻址照射, 光束照到哪个位置, 那里将被激活并产生光电流, 采用锁相检测技术对响应信号进行放大和采集. 对于每个敏感区随着外加偏置电压变化与产生的光电流形成典型的 LAPS 响应曲线. 芯片的绝缘层由 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合膜组成, Si_3N_4 薄膜是很好的 H^+ 敏感膜. 根据 Nemst 定律, 电解质与离子敏感膜的电化学作用使敏感膜表面形成与离子活度成正比的膜电位, 从而导致绝缘体和半导体两端的电压产生一定的偏移. 当被测液的浓度发生变化时, 响应曲线会向左或向右偏移. 通过检测这个偏移量可以检测出溶液 H^+ 离子活度的变化, 成为 LAPS 检测离子活度的基本传感器.

2.1.2 正面照射光电流分析^[3~5]

光电流的大小将取决于达到耗尽层的少数载流子的浓度, 也就是取决于少数载流子的扩散情况. M Sartore 等学者根据少数载流子在硅片中扩散机理, 推导出反面照射到达耗尽层的少数载流子的比较公式:

$$\frac{v_B}{v_F} = \frac{g_B}{g_F} \left(R_B + \frac{D}{L_{AC}} \right) \exp \left(\frac{W}{L_{AC}} \right) - \left(R_B - \frac{D}{L_{AC}} \right) \exp \left(- \frac{W}{L_{AC}} \right) \quad (1)$$

其中, W 是硅片的厚度, L 是少数载流子的扩散长度; D 是复扩散系数, L_{AC} 是复扩散长度; R_F 是正面载流子复合率, v_F 为正面照射时耗尽层少数载流子的浓度, g_F 是正面光生少数载流子产生率; R_B 是背面载流子复合率, v_B 为背面照射时耗尽层少数载流子的浓度, g_B 是背面光生少数载流子产生率. 当 $W > |L_{AC}|$ 时, $\exp(W/L_{AC}) \approx \exp(-W/L_{AC})$. 式(1)可以简化为:

$$\frac{v_B}{v_F} = 2 \frac{g_B}{g_F} \frac{1}{1 + (R_B S^{1/2} D^{1/2}) (1 + jXS)^{-1/2}} @ \exp \left[- \frac{W}{(DS)^{1/2} (1 + jXS)^{1/2}} \right] \quad (2)$$

由于 g_F 和 g_B 的大小很接近认为相等, $0 < R_B < 1$, 当 $W > L$ 时, $\exp(-W/L_{AC}) < 1$, 由式(1)可以看出 v_F 正面照射时到达耗尽层少数载流子的浓度大于 v_B 背面照射时耗尽层少数

载流子的浓度, 粗略地估算正面照射的光电流将是背面照射的 5 倍左右, 采用正面照射方式进行光寻址将优于背面照射.

3 设计与实现

3.1 总体设计

LAPS 系统用于生化多参数连续检测, 除了具有电化学检测、光寻址功能以外, 还必须具备自动进样、清洗的流动注入功能, 以及锁相放大等信号处理功能. LAPS 的流动注入测试系统中引入正面光束寻址和三电极电化学测量, 是有一定难度的. 见到的报道中, 大都采用背面照射或者正面照射敞口测试, 后者由于敞口测量, 无法实现流动注入自动测量, 检测样品少容易挥发, 很难得到稳定的结果; 前者的光电流受硅片厚度影响, 要想提高光电流, 必须将芯片加工得很薄(100nm 左右), 给制作芯片工艺带来很多麻烦. 本系统的设计目标是解决该难题.

图 2 示出 LAPS 系统新结构原理图. LAPS 系统由流动注入系统(蠕动泵、进样阀)、恒电位电路、LAPS 芯片、LED 阵列及 LED 控制电路、锁相放大器、个人计算机等几部分组成. 采用单片机与个人计算机进行通信, 对流通系统和 LED 控制器进行控制. 流动注入系统包括小型三通电磁阀、蠕动泵、流通测量池, 其中电磁阀和蠕动泵由单片机控制. 光源

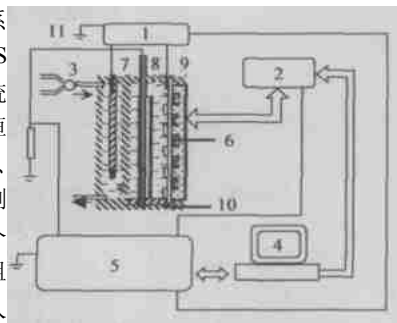


图2 LAPS系统新结构示意图 11 恒电位电路, 2 LED 控制器, 3 进液泵, 4 PC 机, 5 锁相放大器, 6 LED 阵列, 7 参比电极, 8 阵列芯片, 9 辅助电极, 10 测量池, 11 工作电极

采用 5@7 的红外发光二极管阵列, 发光点直径为 2mm. 测量电极阵列、控制电极、参比电极集成在一个流动注入检测系统中, 形成光、机、电一体化的测量系统. 电化学测量采用三电极恒电位电路, 由参比电极给芯片提供偏置电压, 由辅助电极检测光电流. IR2 LED 发光二极管阵列设置在测量池外面, 通过光学窗耦合到 LAPS 阵列芯片的表面, 将 LAPS 芯片固定在一个薄片插件上.

3.1.2 测量池与芯片

图 3 给出新结构测量池、光学窗、芯片插件示意图 3(a) 为测量池和 LED 阵列, IR2 LED 阵列在测量池外, 正好能嵌入测量池的光源输入窗口, 有一块光学玻璃窗密封在光源输入窗口. LAPS 芯片如图 3(b) 所示, 固

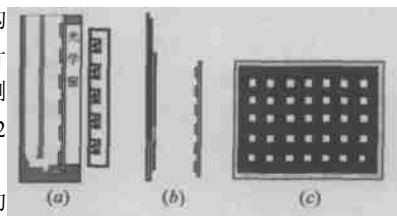


图3 新结构测量池、芯片插件、光学窗示意图 (a) 测量池和 LED 阵列; (b) 芯片插件; (c) 光学窗

定在一个薄片插件上,垂直地插在测量池中;采取专门定位技术使插件方便地插入测量池,保证芯片在插件插进测量池能很好地定位.光学玻璃窗结构如图 3(c)所示,窗玻璃内侧有采用微电子工艺制作的网格形的 Pt 薄膜,位置与阵列芯片对应;该玻璃窗具有光源输入窗、光栅、辅助电极的功能. LAPS 芯片选用 P 型 31004 硅片,芯片分成 35 个敏感区,每个敏感区设置 40@40 个硅尖阵列. 芯片表面制备 SiO₂/ Si₃N₄ 分别为 100nm 的双层绝缘膜. Si₃N₄ 膜是很好的氢离子敏感膜. 在 Si₃N₄ 膜表面用聚酰亚胺钝化层将它们分隔成阵列区,每个区可以固定不同生物敏感膜. 由于篇幅有限,本文仅讨论新系统的光寻址电流信号的改善和检测 pH 值的性能情况.

4 结果和讨论

4.1 光电流

对正面和背面两种照射方式下光电流响应曲线比较,两种照射实验所用硅片是一样的,厚度都是 280Lm,测试的溶液都是 pH 值为 9.18 的标准缓冲溶液. 在其他条件相同的情况下,正面照射的光电流响应为 31.14 μ A,背面照射的光电流响应约 0.5 μ A,相差 5~6 倍. 实验结果证明新系统达到设计目标. 光电流响应信号的增大对于微弱光电流信号检测有很重要的意义.

4.2 pH 值检测

光寻址芯片的 pH 敏感区对标准缓冲溶液进行 pH 值检测,分别将 pH 值(pH4.0、6.86、9.18)溶液注入到微测量池,检测同一个敏感区对三种 pH 溶液的响应,结果如图 4 所示. 图 4(a)为光电流已经做了归一化处理的三种 pH 溶液的 LAPS 曲线,4(b)是归一化光电流为 0.5 时的偏置电压与 pH 值之间的标定曲线. 由图可见,当 pH 值的变化为 1 时,曲线的偏移量,即灵敏度为 50.1mV;偏置电压与 pH 值呈线性关系,线性相关系数为 0.9999.

在 pH 值为 9.18 的标准缓冲溶液中重复检测得到的四条 LAPS 曲线. 每一次检测都是在换新液后稳定 3 分钟后进行,四条归一化 LAPS 曲线几乎完全重合. 计算所得的

归一化光电流值为 0.5 处的偏置电压及其标准偏差和变异系数如下表 1 所示. 从表中结果可以看出,标准偏差为 0.57mV,变异系数为 0.048,传感器系统基本上满足测量重复性要求.

表 1 重复检测 pH9.18 溶液 LAPS 曲线归一化电流为 0.5 处的偏置电压

重复次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次
偏置电压 /V	- 11.1971V	- 11.1963V	- 11.1973V	- 11.1959V
标准偏差 SD	0.572mV			
变异系数 CV	0.0478%			

4.3 三电极测量及系统结构分析

新结构系统采用了三电极恒电位电路,其中辅助电极采用 Pt 薄膜. Pt 在一种溶液中电位是稳定的,但是在不同溶液中电位不同. 三电极恒电位电路使辅助电极的电位始终跟随参比电极,相对工作电极给芯片外加着同样的偏置电压. 由于甘汞参比电极是高内阻,在该测量回路里检测到的电流很小,电流主要被辅助电极回路分流. 流过辅助电极回路的电流,基本代表芯片的光电流. 本系统采用 Pt 薄膜作为辅助电极,位置与芯片平行,保证了阵列芯片的光电流均匀性和一致. 由于三电极电路的参比电极只起恒电位的作用,回路中几乎不流过电流,因此参比电极可以远离测量池,通过盐桥与溶液沟通.

总结结构 LAPS 系统有以下特点: 1 成功地实现正面光照方式的流动注入 LAPS 测试系统,提高了光电流. 2 采用三电极电化学检测方法,设计一个与芯片平行的 Pt 薄膜作为辅助电极,改善并增大了辅助电极回路的光电流,每个敏感单元的光电流均匀性好. 3 在测量池侧面巧妙地设计一个光学玻璃窗,红外 IR2LED 置于测量池外,光束透过窗口耦合到 LAPS 阵列芯片的表面;网格形的 Pt 薄膜辅助电极采用微电子工艺被制作在光学玻璃窗的内侧,位置与芯片对应. Pt 薄膜网格既作为辅助电极,保持与每个敏感单元的距离相同;又作为光栅保证阵列光源只照射对应的敏感膜,避免横向干扰. 4 参比电极放置在另一个测量池,两个测量池相互连通. 这种结构保证芯片与辅助电极之间极小的距离,测量池十分紧凑. 5 创新地将芯片设计成可以方便更换的插件,采取了多种定位技术,保证芯片在插件上严格定位,可以准确地插到相应的位置. 6 三维微结构硅尖阵列芯片. 上述这些特点对改善光电流起着重要作用.

4.4 电导对光电流的影响

在测试中,被测溶液的电导会影响光电流,也将影响 LAPS 曲线的光电压. 在检测三种标准 pH 值缓冲溶液时, pH4.00 是 0.05M 邻苯甲酸氢钾溶液、pH6.86 是磷酸缓冲溶液、pH9.18 是 0.01M 硼砂溶液,前两种溶液的电导率较接近,但与第三种溶液相差较大, LAPS 曲线无法画在一张图,难以比较曲线的平移. 在实际数据处理时,将 LAPS 曲线进行归一化,即将 LAPS 曲线的光电压或光电流的幅值(最大值与最小值之差)定义为 1,其余的数据以相应的比例归一. 归一化曲线的光电压在同一个水平上,才能方便地比较 LAPS 曲线中间斜率最大位置的偏置电压变化. 该数据可以通过计算机的数据处理直接得到. 对于检测尿素、青霉素等生物量,检测溶液一般采用一种缓冲溶液为底液,生物物质浓度不改变电解质电导,这时的 LAPS 曲线可以不归一化. 对于有些待测化学物质,例如乙酰胆碱,随着浓度改变电导率会产生微量变化而影响测量精度. 在底液中加入 2.5mM 的 KCl 溶液,调节电导率,使得光电流的稳定.

5 结束语

本文研究一种新型的光寻址电位传感器(LAPS), 创新设计了可替换式芯片, 大大降低了芯片制作难度和成本; 针对芯

片结构,改进了流通测量池,使参比电极和辅助电极与流通池紧凑的结合在一起,真正实现流通测量.通过理论与实验证明:正面照射芯片的测量方式的合理性,增强了光电流响应信号.LAPS 系统对生化参数检测应用已在其它论文介绍^[2].本文仅说明新 LAPS 系统使生物、化学的多参数检测平台在原有基础上更加优化.

参考文献:

- [1] D G Hafeman, J W Parce, H M McConnell, Light-addressable potentiometric [J]. sensor for biochemical system, Science, 1988, 240: 1182 - 1185.
- [2] 韩泾鸿,梁卫国,张虹,等.生物化学微阵列光寻址传感器系统性能研究[J].电子与信息学报,2003,25(11):1463-1465.
- [3] M Sartore, M Adami, C Nicolini. Computer simulation and optimization of a light addressable potentiometric sensor [J]. Biosensors & Bioelectronics 1992, (7): 57- 64.
- [4] M Sarore, M Adami, C Nicolini, L Bousse, S Mostarshed, D Hafeman. Minority carrier diffusion length effects on light-addressable potentiometric [J]. sensor (LAPS) devices, Sensors and Actuators A, 1992, (32): 431- 436.

- [5] L Bousse, S Mostarshed, D Hafeman, M Sarore, M Adami, C Nicolini. Investigation of carrier transport through silicon wafers by photocurrent measurements [J]. J Appl. Phys, 1994, 75(8): 4000- 4008.

作者简介:



韩泾鸿 女, 1943 年 7 月出生江苏, 1966 年毕业于北京大学无线电电子学系, 现为中国科学院电子学研究所研究员, 主要研究方向为生化微传感器及系统.



徐磊 男, 1978 年 1 月出生于浙江省, 现在中国科学院电子学研究所攻读硕士学位, 主要从事光寻址电位式传感器方面的研究.