

Weitere Untersuchung von Nb₂O₅-EIS-Strukturen zur pH-Messung

Matthias Wambold¹, Christopher Beale¹, Laurence Kühne¹, Falah Al-Falahi¹, Eberhard Kurth¹ und Olaf R. Hild¹

¹ *Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS), Dresden, Deutschland*

Kontakt: matthias.wambold@imps.fraunhofer.de

Einleitung

Ionensensitive Feldeffekttransistoren (ISFET) werden seit langem für die pH-Messung eingesetzt [1]. In kommerziellen Produkten, wie beispielsweise dem CPS47D von Endress+Hauser, wird als Sensorschicht zumeist Ta₂O₅ verwendet [2]. Die Verfügbarkeit von Tantal ist stark begrenzt, und es ist zudem als Konfliktmaterial eingestuft [3].

Eine Alternative kann das häufiger vorkommende, chemisch verwandte, Niob sein, dessen Oxide vergleichbare chemische Eigenschaften aufweisen [4]. Die mögliche Eignung des Nb₂O₅ als pH-sensitive Schicht für ISFETs wurde bereits 1985 von Stöhr und Leimbrock publiziert [5]. Weitere Forschungen wurden nach der Etablierung von Ta₂O₅ vorerst jedoch pausiert. Erst im letzten Jahrzehnt wurde erneut zur pH-Sensitivität der Oxide des Niobs publiziert [6]. Neben Parametern wie Ausgangsmaterial, Schichtdicke, Phase und Abscheidungsmethode ist unter anderem die thermische Behandlung einer Schicht für deren Verwendbarkeit in ISFET-Sensoren von entscheidender Bedeutung. In mehreren Arbeiten wurde der Einfluss von RTP-Prozessen (rapid thermal processing) auf Nioboxidschichten für den Einsatz als pH-sensitive Schicht untersucht [7–10].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die weiterführende Charakterisierung der pH-sensorischen Eigenschaften von Nioboxidschichten und Prozesse zu deren Temperung.

Methoden und Materialien

Es ist üblich, Testreihen nicht an ISFETs, sondern an einfachen Schichtaufbauten durchzuführen. Dabei wird die Kapazität des „Kondensators“ zwischen Referenzelektrode und kontaktierter Elektrolyt-Isolator-Semiconductor (EIS)-Sensorstruktur während der pH-Wertänderung konstant gehalten und die dafür benötigte Potentialdifferenz gemessen (Con-Cap-method) [11]. Die Messung der EIS-Sensoren wurden lichtgeschützt mittels Induktivitäts-, Kapazitäts- und Widerstands- (LCR)-Meter (4284A, Hewlett-Packard) bei 100 Hz durchgeführt. Als Referenzelektrode wurde eine CPS43 Ag/AgCl-Elektrode von Endress+Hauser verwendet.

Die drei in dieser Arbeit untersuchten Nioboxidschichten mit einer Dicke von 120 nm wurden am

IPMS auf 200 mm (100) n-Si-Wafer mit 65 nm trockenoxidiertem Gateoxid von einem Keramiktargget aufgesputtert. Die Nb₂O₅-Schichten wurden dabei von einem Nb₂O₅-Target reaktiv abgeschieden.

Der erste Wafer wurde keiner RTP unterzogen. Die RTP für den zweiten Wafer erfolgte bei 500 °C und für den dritten Wafer bei 900 °C. Die Schichten wurden dabei in O₂ (20 min), gefolgt von Ar (10 min), getempert und im Anschluss analog der Literatur [12] weiter prozessiert. Die Wafer wurden zur Charakterisierung in 15 x 15 mm² große Proben gesägt, von denen nach Einbau in die Messzelle etwa 100 mm² mit Elektrolyten in Kontakt gebracht werden.

Als Elektrolyte wurden ganzzahlige pH-Puffer verwendet. So wurde als Pufferlösung für den pH-Wert 7 Certipur® von Merck und für pH-Werte 1 bis 6 sowie 8 bis 13 Pufferlösungen aus Titrisol®-Konzentraten von Merck verwendet.

Die Ermittlung des jeweiligen Arbeitspunktes erfolgte anhand von Kapazitäts-Spannungs-Kurven (CV) mit pH-7-Pufferlösung als Elektrolyt. Mit den jeweils ermittelten Arbeitspunkten bzw. Kapazitätswerten wurde je untersuchtem Probenquadrat eine sechzehneinhalbstündige Driftmessung bei einem pH-Wert von 7 durchgeführt, wobei die letzten 30 min mit frischem Puffer gemessen wurden.

Dem folgte eine Konditionierung von je 50 min bei den pH-Werten 1 und 13 sowie eine abschließende Festlegung des Arbeitspunktes auf das erreichte Potential, das für die anfangs der Driftmessung festgelegte Kapazität erhalten wurde.

Für die pH-Sensitivitätscharakterisierung wurde durch Austausch der Pufferlösungen die EIS-Sensorfläche in folgender Reihenfolge den pH-Werten 7 bis 1, 1 bis 13 und 13 bis 7 exponiert. Zwischen den Elektrolyten wurde die Messung pausiert und in dieser max. 2 min langen Pause mit deionisiertem Wasser gespült. Nach jeweils 5 min Elektrolytkontakt wurden die Änderungen des Oberflächenpotentials durch den Mittelwert des Potentials der letzten Kontaktminute bestimmt.

Ergebnisse

Durchgeführte Kapazitäts-Spannungsmessungen (CV) sind in Abb. 1 dargestellt. Es wurden als maximales $\Delta C/\Delta V$ -Verhältnis, bei dem pH-Wert von 7,0 und Raumtemperatur von 22,5 °C, folgende

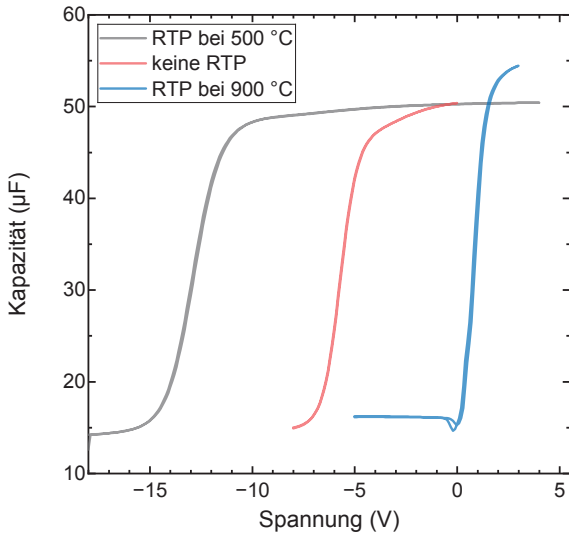


Abb. 1: Arbeitspunktermittlung durch CV-Messungen

Potentiale ermittelt: ca. -5 V für die Schicht ohne RTP (rot), ca. -11 V für 500 °C (schwarz) und ca. 1 V bei 900 °C (blau). Die Arbeitspunkte wurden für anschließende ConCap-Messungen (ebenfalls bei 22,5 °C) genutzt.

In Abb. 2 sind die gemessenen Potentiale für die jeweils 5 min Elektrolytkontakt einer Probe der Schicht, die ohne RTP behandelt wurde, dargestellt. Gut erkennbar ist, dass der Messaufbau je pH-Stufe etwas Zeit benötigt, um das geänderte Potential zu erreichen. Danach ist eine weitere Potentialanpassung fast nicht erforderlich. Eine Ausnahme stellt der pH-Wert 1 dar, bei dem es zu einem leichten, kontinuierlichen Abdriften des Potentials über die 5 min kommt. Bei den Potentialanpassungen mit aufsteigendem pH-Wert kommt es fast immer zu einem Überschwingen um einen Wert von etwas unter 3 mV/pH. Alle Potentiale sind eindeutig einem pH-Wert zuzuordnen.

Im Gegensatz dazu ist der Kurvenverlauf von Abb. 3 unstetig. Die erreichten Potentiale sind, mit Ausnahme der ersten Messung für den pH-Wert 7 am Driften. Mit fallendem pH-Wert sinkt ebenfalls das Potential. Bei erneut ansteigendem pH-Wert kommt es erst nach dem bereits Puffer mit pH-Wert 3 in der Messzelle ist zu einem Anstieg des Potentials. Noch weniger pH-sensitiv ist das Potential während des pH-Abfalls aus dem alkalischen Bereich, da ein Abfall des pH-Wertes erst nach fünf pH-Stufen bemerkbar ist. Ein konstantes Potential kann bei gleichem pH-Wert nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die EIS-Sensor-Messung des Schichtstapels, der bei 900 °C getempert wurde, ist in Abb. 4 dargestellt. Mit dem Unterschied des um ca. 4 V positiveren Arbeitspunktes ist der Verlauf vergleichbar mit der Schicht, welche keine RTP durchlaufen hat.

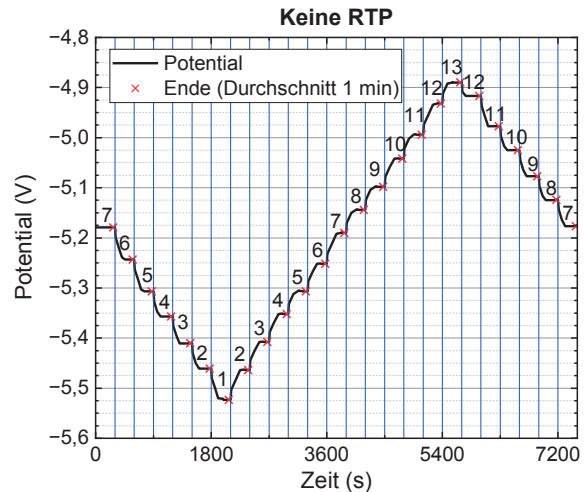


Abb. 2: EIS-Sensor-Hysteresemessung, Schichtbehandlung: keine RTP

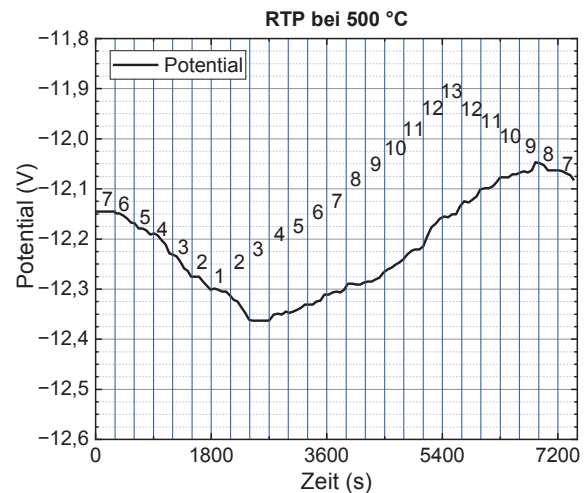


Abb. 3: EIS-Sensor-Hysteresemessung, Schichtbehandlung: RTP bei 500 °C

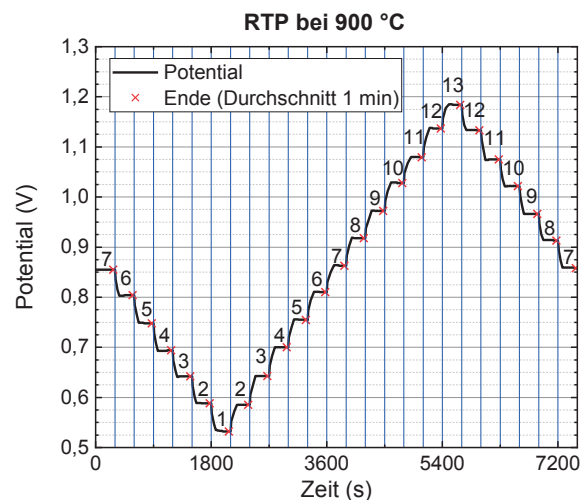


Abb. 4: EIS-Sensor-Hysteresemessung, Schichtbehandlung: RTP bei 900 °C

Durch lineares Verhalten über einen großen pH-Wertbereich ist eine EIS-Sensorschicht besonders für die Verwendung in einem ISFET geeignet. In Abb. 5 sind über den ganzzahligen pH-Pufferlösungen die gemittelten Potentialwerte dargestellt, welche für den EIS-Sensor ohne RTP ermittelt wurden. Daraus ergibt sich eine pH-Steilheit von $53,7 \pm 0,5$ mV/pH. In Abb. 6 sind analog dazu die Werte für den Wafer gezeigt, welcher bei 900°C getempert wurde. Die ermittelte pH-Steilheit beträgt für die dargestellte Probe $54,9 \pm 0,2$ mV/pH. Aus den beiden Abbildungen wird ersichtlich, dass sich beide Proben durch ein lineares Verhalten über den pH-Bereich von 1 bis 13 auszeichnen.

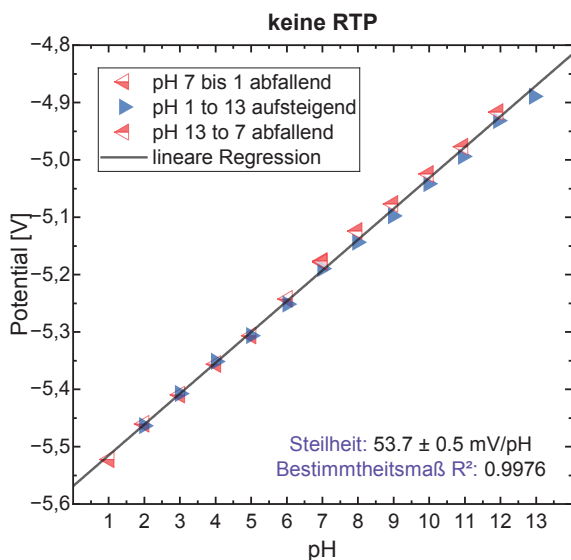


Abb. 5: Lin. Regression der Potentialwerte je pH-Stufe, für EIS-Sensor-Proben ohne RTP-Behandlung

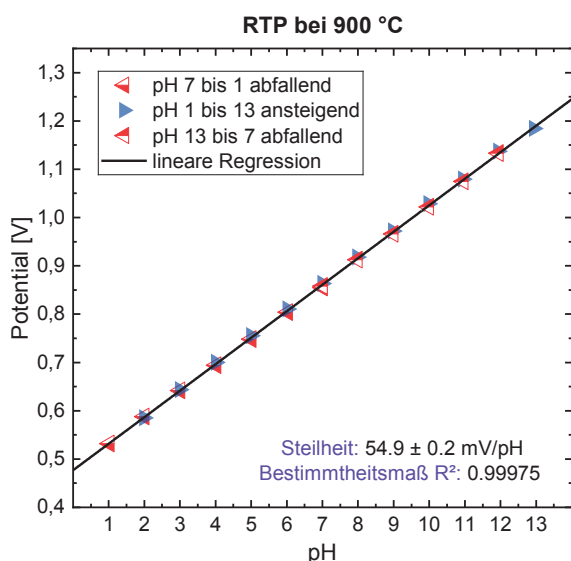


Abb. 6: Lin. Regression der Potentialwerte je pH-Stufe, für EIS-Sensor-Proben mit RTP-Behandlung bei 900°C

Aufgrund dessen, dass für die Proben der bei 500°C getemperten Schicht kein konstantes Potential je pH-Wert erreicht werden konnte, ist eine Linearitätsprüfung für deren untersuchten Proben nicht sinnvoll.

Diskussion

Die Durchführung der von Al-Falahi et al. beschriebenen EIS-Sensorprüfung [10], hat sich in der praktischen Umsetzung als nicht optimal herausgestellt. Erstens kam es durch elektrostatische Einwirkungen von Geräten in der Messkammer zu nicht reproduzierbarem Rauschen von unter 2 mV je pH-Wert. Zweitens trat im sauren Bereich ab etwa pH-Wert 3 bei mehreren Proben ein Abdriften des Potentials auf, das in Vorversuchen nach mehrmaliger stark saurer Exposition nicht reproduzierbar war. Drittens ist der hohe Zeitaufwand des Messablaufs von fast 7 h zu nennen.

Mittels elektrostatischer Überprüfung des Messplatzes wurden ungeeignete Bestandteile detektiert und entfernt. Des Weiteren wurde die Konditionierung eingeführt, um das Driften im sauren und basischen Bereich sowie die dort nötige Einschwingzeit zu reduzieren.

Durch Kontrollmessungen bereits charakterisierter Wafer konnte nachgewiesen werden, dass durch die Änderungen des Versuchsaufbaus ein konstantes Potential bereits nach 2 bis 3 min erreichbar ist. Die pH-Steilheit der untersuchten Wafer, Ta_2O_5 mit RTP bei 950°C und Nb_2O_5 mit RTP bei 600°C , sind in Tab. 1 aufgeführt. Im Vergleich zu den vorherigen Messungen konnte die Messunsicherheit deutlich reduziert werden. Folglich konnte die Messdauer auf 5 min je pH-Stufe reduziert werden. Die Optimierung wurde für darauffolgende Messungen und entsprechende Publikationen [12] übernommen.

Die Messung der EIS-Sensorprobe ohne RTP bestätigt, dass die Überarbeitung des Messprozederes und der Umbau des Messplatzes erfolgreich war, da kein Rauschen auftrat und ein konstantes Potential bei allen untersuchten pH-Werten erreicht werden konnte. Die erreichte Steilheit von $53,7$ mV/pH zeigt, dass auch ohne energieintensive Temperung ein lineares, pH-sensitives Verhalten erreicht werden kann. Die Unsicherheit von $0,5$ mV/pH ist auf Abweichungen in stark sauren und alkalischen Bereichen zurückzuführen. Des Weiteren ist in Abb. 5 für die abfallenden pH-Werte gegen Ende der Messung eine Hysterese zu den aufsteigenden Messungen erkennbar. Als möglicher Grund für dieses Verhalten ist die amorphe Phasenstruktur der abgeschiedenen Schicht zu nennen, deren Reaktionspotential die Schwankungen begünstigen kann.

Trotz optimierter Messmethode lässt sich bei der mit 500 °C getemperten Nb₂O₅-Schicht, analog zu Al-Falahi et al. [10], kein stabiles Verhalten nachweisen. In zusätzlichen Versuchen konnte trotz auf 20 min erhöhte Einschwingzeit je pH-Stufe kein konstantes Potential ermittelt werden. Da der Messaufbau signifikant verbessert wurde, werden Probleme mit diesem als Ursache ausgeschlossen. Als mögliche Ursachen werden nicht abgeschlossene Phasenübergänge, eine hohe chemische Restreaktivität und Schichtdefekte angenommen. Mit der Nernst'schen Gleichung kann ein theoretischer Steilheitswert von 58,66 mV/pH für 22,5 °C, als theoretisches Optimum ermittelt werden. Für die drei untersuchten Schichten kommt die bei 900 °C getemperte, kristalline Schicht diese Steilheit am nächsten.

Da die Herstellungsverfahren der Schichten vergleichbar sind und sich nur die EIS-Sensor-Charakterisierung unterscheidet, sind zur besseren Einordnung die in dieser Arbeit ermittelten Steilheitswerte, den bereits von Al-Falahi et al. publizierten, in Tab. 1 gegenübergestellt. Die bei 900 °C getemperte Nb₂O₅-Schicht zeigt hier bei niedrigster Abweichung vom linearen Verhalten eine sehr gute Steilheit.

Tab. 1: Sensitivität von EIS-Sensorproben nach unterschiedlichen RTP-Behandlungen

RTP-Temp. [°C]	pH-Steilheit [mV/pH]	
EIS-Messprocedere	2023 (alt)	2024 (neu)
Keine RTP		53,7 ± 0,5
500 Nb ₂ O ₅	Instabil [10]	instabil
600 Nb ₂ O ₅	49,8 ± 3,8 [10]	56,2 ± 0,1
700 Nb ₂ O ₅	57,0 ± 1,9 [10]	-
800 Nb ₂ O ₅	53,9 ± 0,5 [10]	55,4 ± 0,3[13]
900 Nb ₂ O ₅	-	54,9 ± 0,2
950 Nb ₂ O ₅	54,5 ± 0,9 [10]	55,6 ± 0,1[13]
950 Ta ₂ O ₅	55,0 ± 1,3 [10]	54,9 ± 0,2
<i>Nernst'sche Glg.</i>	58,66 (22,5 °C)	

Die von Al-Falahi et al. publizierten Ergebnisse von EIS-Sensor-Messungen [10] führten zur erfolgreichen Temperung von ISFETs bei 800 °C und 950 °C [13]. Die erhaltenen Sensitivitätsergebnisse bzgl. der RTP von 900 °C sind vielversprechend. Folglich erscheint ein Transfer auf ISFET-Technologie sinnvoll und wird in zukünftigen Prozessen berücksichtigt.

Literatur

- [1] P. Bergveld, Thirty years of ISFETOLOGY, *Sensors and Actuators B: Chemical* 88, 1–20 (2003); doi: 10.1016/S0925-4005(02)00301-5.
- [2] M. Freudenberger, Erfolgsgeschichte des bruchfesten pH-Sensors, *CITplus* 23, 47–48 (2020); doi: 10.1002/citp.202000327.

- [3] O. Ojewale, Mining and illicit trading of coltan in the Democratic Republic of Congo, <https://enactafrica.org/research/research-papers/mining-and-illicit-trading-of-coltan-in-the-democratic-republic-of-congo>. Accessed May 2024.
- [4] G. J.-P. Deblonde, A. Chagnes, S. Bélair, G. Cote, Solubility of niobium(V) and tantalum(V) under mild alkaline conditions, *Hydrometallurgy* 156, 99–106 (2015); doi: 10.1016/j.hydromet.2015.05.015.
- [5] R. Stöhr, W. Leimbrock, Untersuchung chemisch sensitiver Schichten für Halbleitersensoren, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt* 27, H.4, 566–570 (1985).
- [6] C.-H. Kao, H. Chen, L.-T. Kuo, J.-C. Wang, Y.-T. Chen, Y.-C. Chu, C.-Y. Chen, C.-S. Lai, S. W. Chang, C. W. Chang, Multi-analyte biosensors on a CF₄ plasma treated Nb₂O₅-based membrane with an extended gate field effect transistor structure, *Sensors and Actuators B: Chemical* 194, 419–426 (2014); doi: 10.1016/j.snb.2013.12.056.
- [7] C.-M. Yang, Y.-H. Liao, C.-H. Chen, T.-C. Chen, C.-S. Lai, D. G. Pijanowska, P-I-N amorphous silicon for thin-film light-addressable potentiometric sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* 236, 1005–1010 (2016); doi: 10.1016/j.snb.2016.04.092.
- [8] T. Ihling, F. Güth, P. Arki, Y. Joseph, P8.5 - Feldefektbasierte pH-Sensoren für die Überwachung von sauren Grubenwässern. In: A. Schütze (ed.). *Dresdner Sensor-Symposium 2021*, 271–275; 2021.
- [9] C.-M. Yang, T.-W. Chiang, Y.-T. Yeh, A. Das, Y.-T. Lin, T.-C. Chen, Sensing and pH-imaging properties of niobium oxide prepared by rapid thermal annealing for electrolyte-insulator-semiconductor structure and light-addressable potentiometric sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical* 207, 858–864 (2015); doi: 10.1016/j.snb.2014.10.097.
- [10] F. Al-Falahi, C. Beale, E. Kurth, P. Reinig, O. Hild, Thermal annealing of Nb₂O₅ and Ta₂O₅ thin films for CMOS based chemical sensors. In: Hubert Lakner (ed.). *MikroSystemTechnik Kongress*, 609–614; 2023.
- [11] M. J. Schöning, D. Brinkmann, D. Rolka, C. Demuth, A. Poghosian, CIP (cleaning-in-place) suitable "non-glass" pH sensor based on a Ta₂O₅-gate EIS structure, *Sensors and Actuators B: Chemical* 111-112, 423–429 (2005); doi: 10.1016/j.snb.2005.03.053.
- [12] C. Beale, V. Kolkovsky, M. Wambold, F. Al-Falahi, M. Scharnweber, L. Kühne, E. Kurth, O. R. Hild, Nb₂O₅ as a High-k Alternative to Ta₂O₅ for Enhanced Gate Gain on Field-Effect Biosensors. In: *2024 IEEE BioSensors Conference (BioSensors)*, 1–4; 2024.
- [13] C. Beale, M. Wambold, P. Bott, L. Kühne, F. Al-Falahi, E. Kurth, O. Hild, Polycrystalline Nb₂O₅ Compared on Constant-Capacitance Structures and on Ion-Sensitive Field-Effect Transistors for pH-Sensing. In: *AMA Association for Sensors and Measurement (ed.). iCCC2024 - iCampus Cottbus Conference*, 104–107. AMA Association for Sensors and Measurement; 2024.