

生物分子膜门电极 AlGaN/GaN 高电子迁移率晶体管(HEMT)生物传感器研究*

李加东^{1)2)†} 程珺洁³⁾ 苗斌¹⁾²⁾ 魏晓玮¹⁾²⁾ 张志强⁴⁾
黎海文⁴⁾ 吴东岷^{1)2)‡}

1)(中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 国际实验室, 苏州 215123)

2)(中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 纳米器件与应用重点实验室, 苏州 215123)

3)(中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031)

4)(中国科学院苏州生物医学工程技术研究所, 医用微纳技术研究室, 苏州 215163)

(2014年1月8日收到; 2014年2月18日收到修改稿)

设计并制作了结构尺寸为毫米量级的 AlGaN/GaN 高电子迁移率晶体管(HEMT)生物传感器, 采用数值分析的方法分析了器件传感区域长度与宽度比值及待测物调控二维电子气(2DEG)距离与感测信号之间的关系, 给出了结构尺寸为毫米量级的 AlGaN/GaN HEMT 生物传感器的设计依据, 以不同浓度的前列腺特异性抗原(PSA)为待测物, 对制作的 AlGaN/GaN HEMT 生物传感器进行了初步测量, 测试结果表明, 在 50 mV 的电压下, 毫米量级的 AlGaN/GaN HEMT 生物传感器的对 PSA 的探测极限低于 0.1 pg/ml. 实验表明毫米量级的 AlGaN/GaN HEMT 生物传感器具有灵敏度高, 易于集成等优点, 具备良好的应用前景.

关键词: 二维电子气, 高电子迁移率晶体管, 生物传感器, 前列腺特异性抗原

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.63.070204

件的最优先材料体系 [1–3].

基于 AlGaN/GaN 异质结构材料的优异性能, 研究人员进行了 AlGaN/GaN 异质结构材料在不同领域的应用研究, 诸如 Sun 等人 [4,5] 以及 Hu 等人 [6] 进行了 AlGaN/GaN 高电子迁移率晶体管(HEMT)太赫兹探测器的研究, 研制出了在室温工作的太赫兹探测器; Wang 等人 [7] 及 Xu 等人 [8] 分别进行了 AlGaN/GaN HEMT 基射频/微波功率放大器及 AlGaN/GaN HEMT 基变频器的研究, 并取得了良好的结果. 而在目前人们极为关注的生化安全, 环境监测领域 AlGaN/GaN HEMT 基器件也有广泛应用前景, 2005 年 Kang 等人开始开展 AlGaN/GaN 高电子迁移率晶体管(HEMT)用于生物传感领域的研究, 从而使得 AlGaN/GaN

1 引言

GaN 基 III-V 半导体材料具有宽的直接带隙, 优异的物理、化学稳定性, 高饱和电子漂移速度, 高击穿场强和高热导率等优越性能, 特别是 AlGaN/GaN 低维异质结构界面导带很大的能带偏移和 AlGaN 层极强的压电和自发极化效应, 可以提供比 AlGaAs/GaAs 异质结构高出近一个数量级的二维电子气(2DEG)密度, 加上 GaN 基材料高的击穿电场, 使的 GaN 基器件的功率密度理论上比 GaAs 基器件高 10 倍以上, 因此, GaN 基宽禁带半导体, 特别是 AlGaN/GaN 异质结构材料被认为 是发展高温、高频、高功率、抗辐射的第三代微电子器

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 61104226)、国家重大科学计划项目(2010CB934700)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jdl2009@sinano.ac.cn

‡ 通讯作者. E-mail: dmwu2008@sinano.ac.cn

HEMT 器件在生物传感领域的应用得到了广泛的关注^[9–11]。在生物传感领域, 与传统的硅基生物器件相比较, GaN 基生物传感器件的化学性能更稳定, 同时具备无毒性、可降低吸附细胞退化等优点, 然而在 Kang 等人相关的研究中, HEMT 器件传感区域会沉积一层 Au 膜, 用作固定生物分子膜及待检测分子的识别元件, Au 膜的存在会增加待检测分子调控 2DEG 的距离, 从而会对传感器的性能产生影响^[12]。针对该问题文献^[13, 14]以及笔者所在团队^[15]开展了生物分子膜直接修饰传感区域表面进行测试的 AlGaN/GaN HEMT 生物传感器的研究, 本团队在研究过程中发现, 结构尺寸为微米量级的传感器的封装材料对传感器的性能存在较大的影响, 采用 SiO₂, SiN 无机材料封装时, 其制作工艺与器件的兼容性高, 但该材料在测试过程中易损坏。而采用 PMMA 封装时, 材料不能长期浸泡在有机环境中。针对上述问题, 本文以前列腺癌特异抗原(PSA)为检测目标, 开展了结构尺寸为毫米量级的生物分子膜门电极的 AlGaN/GaN HEMT 生物传感器的研究, 通过数值分析的方法分析器件传感区域长度与宽度比值及待测物调控二维电子气(2DEG)距离与感测信号之间的关系, 给出结构尺寸为毫米量级的 AlGaN/GaN HEMT 生物传感器的设计依据, 通过在传感区域表面修饰生物分子膜直接固定待测分子识别元件, 降低待测目标分子调控 2DEG 的距离, 实验研究了传感区域表面生物分子膜的修饰以及采用硅酮封装的传感器对 PSA 的响应。试验结果表明, 该器件作为生物传感器是可行的。

2 AlGaN/GaN HEMT 传感器理论分析

在 AlGaN/GaN HEMT 结构中, 由于自发极化和压电极化效应, AlGaN/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^[16], 该结构用作生物传感器时其工作原理如图 1 所示, AlGaN/GaN HEMT 的栅极采用生物分子膜代替, 器件工作时, 待测抗原的引入引起生物分子膜表面电压的变化, 从而引起势阱中 2DEG 浓度的改变, 而 2DEG 浓度的改变会导致晶体管的源极(source)和漏极(drain)之间电流的变化, 因此可通过电流的变化来检测引入待测抗原

的浓度变化。

AlGaN/GaN HEMT 标准结构中, 势阱中 2DEG 的密度可以用一个电荷控制模型近似来表述^[16], 即

$$n_s = \frac{\varepsilon_N}{qd} (V_g - V_{off} - V(x)), \quad (1)$$

其中 V_g 为栅极电压, V_{off} 为阈值电压, $V(x)$ 为沿沟道方向的电势, 它与源漏电压 V_{ds} 有关, d 为外部调控 2DEG 的有效调控距离, ε_N 为 AlGaN 的介电常数。源极与漏极之间任一点 x 电流为

$$I_{ds} = qn_s v_d W = qn_s \mu E_x W \\ = \mu W \frac{\varepsilon_N}{d} (V_g - V_{off} - V(x)) \frac{dV(x)}{dx}, \quad (2)$$

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, L 为沟道长度, 将(2)式对沟道长度积分可得

$$I_{ds} = \frac{\varepsilon_N \mu W}{2Ld} [2(V_g - V_{off})V_{ds} - V_{ds}^2]. \quad (3)$$

在线性区中 ($V_{ds} \ll (V_g - V_{off})$), (3) 式可以简化为

$$I_{ds} = \frac{\varepsilon_N \mu W}{Ld} (V_g - V_{off})V_{ds}. \quad (4)$$

从(4)式可以看出, AlGaN/GaN HEMT 结构做传感器时, 在传感器的结构尺寸 L 和 W , 修饰的生物分子膜厚度以及 V_{ds} 确定的情况下, 器件的电流信号 I_{ds} 与主要与外部调控电压 V_g 成线性关系。

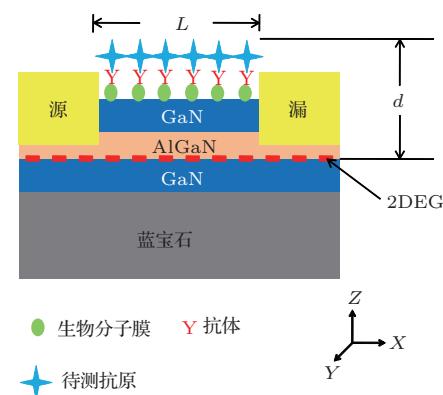


图 1 AlGaN/GaN HEMT 器件结构及工作原理示意图

本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 μm 厚的 GaN 缓冲层, 19 nm 厚的 AlGaN 阻挡层以及 1.5 nm 厚的 GaN 帽层组成。2DEG 的电子迁移率为 1864 cm²/V·s。器件的耗尽电压为 4.5 V。当 $V_g = 0$ 时, 根据(4)式可得

到 I_{ds} 与器件传感区域宽度与长度比值 W/L 的关系如图 2 所示。

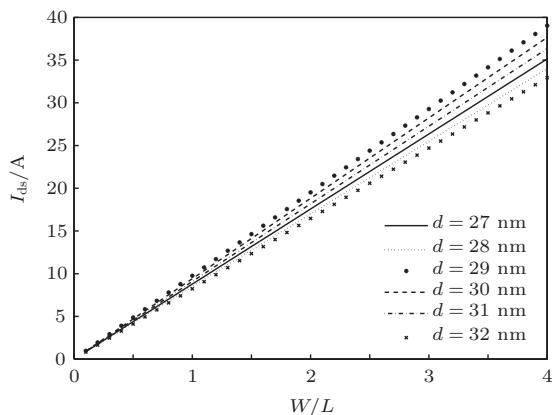


图 2 I_{ds} 与 d 及 W/L 之间的关系

从图 2 可以看出, 器件对外部环境响应的灵敏度与器件感测区域的宽度与长度比值 W/L 成线性关系, 这说明在 W/L 的数值一定的情况下, 器件结构尺寸的数量级对器件的灵敏度没有影响。随着比值 W/L 的增加, 器件的灵敏度有所提高, 但影响并不十分明显。而图中 I_{ds} 与 d 之间的关系表明调控距离的微弱变化, 对传感器的灵敏度有较大的影响, 这说明结构尺寸相同的情况下, 生物分子膜门电极 AlGaN/GaN HEMT 器件的性能较金属门电极 AlGaN/GaN HEMT 有较大的提高。

当 $d = 30 \text{ nm}$ 时, 根据(4)式可得到 I_{ds} 与 V_g 关系如图 3 所示。

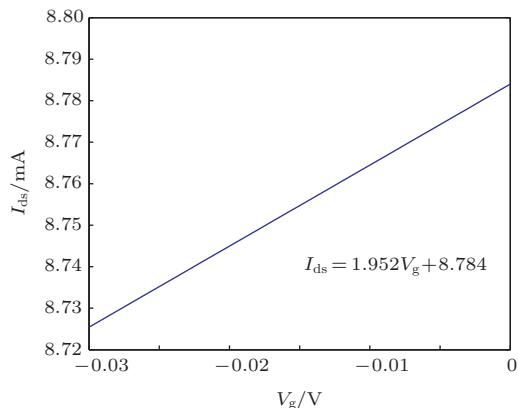


图 3 (网刊彩色) I_{ds} 与 V_g 之间的关系

从图 3 可以看出, 传感区域表面 1 mV 电压变化能引起 $1.952 \mu\text{A}$ 的电流变化。这表明可以通过计算不同浓度的待测抗原引起的传感区域电压变化来预测传感器的检测极限。

3 实验与结果分析

3.1 AlGaN/GaN HEMT 结构制作

依据传感器的性能与器件感测区域的宽度与长度比值 W/L 有关, 并依据前期的研究中采用二氧化硅封装微米级传感区域进行测试时存在测试过程中氧化膜易损坏, 而 PMMA 在测试时存在不宜长时间浸泡有机溶液以及硅酮不宜封装微米级传感区域等问题, 进行结构尺寸为毫米量级的器件制作、封装与测试实验。器件制备工艺主要包括光刻工艺、刻蚀工艺、电子束蒸镀工艺、退火工艺等, 传感器制作工艺流程如图 4 所示。

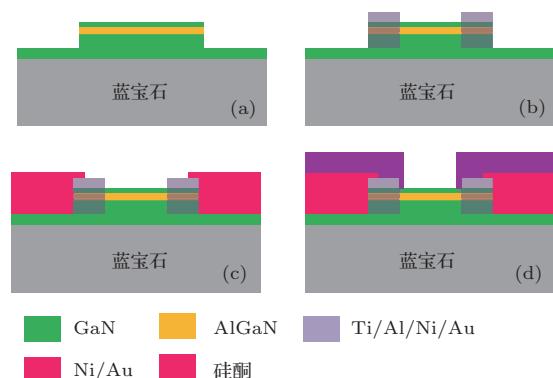


图 4 (网刊彩色) 器件制作工艺流程图 (a) 清洗基片, 后经甩胶, 光刻, 显影, 得到台面的刻蚀掩膜, 后利用 ICP 刻蚀出台面, 台面的高度为 50 nm ; (b) 光刻曝露出欧姆接触区域, 利用电子束蒸镀, 在欧姆接触区域蒸镀 Ti/Al/Ni/Au, 剥离后在 N_2 环境下退火 45 s , 退火温度为 880°C , 欧姆接触的电极大小为 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 源极与漏极间距为 2 mm ; (c) 光刻, 曝露出电极引线区域, 利用电子束蒸镀技术蒸镀 Ni/Au, 后利用 lift-off 工艺剥离出外部引线; (d) 采用硅酮进行器件的封装, 制作出传感器测试用样品槽, 保护源漏电极

3.2 传感区域表面功能化

HEMT 器件用作生物测试前, 需要在样品槽传感表面上进行功能化修饰, 样品采用 UV/O_3 对样品槽传感表面进行表面处理, 然后将 5% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 的甲苯溶液滴加到样品槽内, 对传感区域表面进行硅烷化 (每 20 min 换一次新液), 2 h 后, 分别采用甲苯、去离子水进行充分冲洗, 后采用氮气吹干。之后在硅烷化的样品槽内滴加 2.5% 戊二醛溶液, 醛化 1 h (每 20 min 换一次新液), 采用去离子水冲洗。冲洗吹干之后, 在样品槽内滴加 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的 PSA 抗体, 密封放置在 4°C 的冰箱内培养 24 h, 使羧基充分与抗体结合,

培养完成后,再采用1%的牛血清白蛋白(BSA)封闭活性位点。

3.3 传感器PSA测量与分析

实验采用KEITHLEY 2636A源表提供传感器所需电压并采集传感器测量信号,探针台为器件提供与源表连接的通道,实验电学测量装置示意图如图5所示。

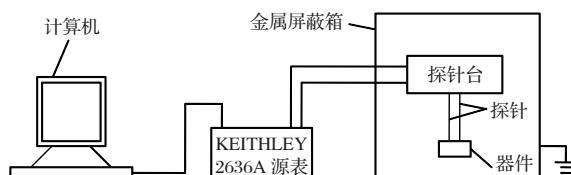


图5 AlGaN/GaN HEMT传感器电学测量装置示意图

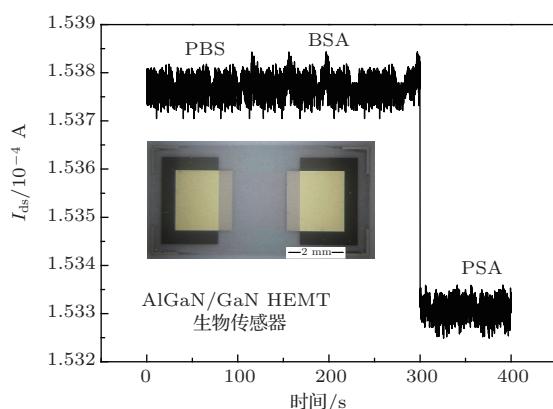


图6 传感器电流随时间的变化曲线

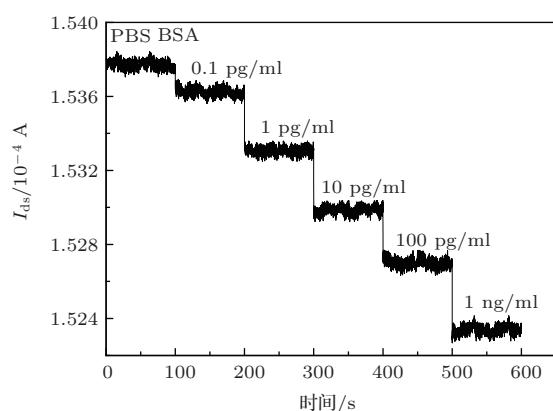


图7 传感器对不同浓度的PSA的信号响应

固定抗体后的传感器,在50 mV恒定偏置电压下,对0.1 pg/ml的PSA进行了测量,测3次,取平均值,测量结果如图6所示。从图中可以看出,测试

PBS缓冲液以及添加BSA到传感区域表面时,器件的电流信号都没有明显的改变,说明传感器具有较好的稳定性和特异性。在加入浓度为1 pg/ml的PSA时,传感器的电流降低0.473 μA,这意味着PSA同HEMT表面修饰上的抗体发生了反应,毫米量级器件具备测量低浓度PSA的能力。针对该器件,测量了器件对不同浓度的PSA的响应,每种浓度测量3次,取平均值,测量结果如图7所示。从图中可以看出毫米量级生物分子膜门电极AlGaN/GaN HEMT生物传感器对PSA的探测极限低于0.1 pg/ml。这比Kang等人^[9]制作的微米量级金属门电极AlGaN/GaN HEMT传感器对PSA的探测极限提高了2个数量级。

4 结 论

理论分析了结构尺寸为毫米量级的AlGaN/GaN HEMT生物传感器的设计依据。分析表明AlGaN/GaN HEMT生物传感器对外部环境响应的灵敏度与器件感测区域的宽度与长度比值W/L成线性关系,在W/L的数值一定的情况下,器件结构尺寸的数量级对器件的灵敏度没有影响。制作了欧姆接触电极大小为2 mm × 2 mm,源极与漏极间距为2 mm的AlGaN/GaN HEMT生物传感器,对不同浓度的PSA进行了测量,结果显示该生物传感器对PSA的探测极限低于0.1 pg/ml,相关结果比目前报道的AlGaN/GaN HEMT生物传感器测试PSA的探测极限提高了2个数量级。同时毫米量级的器件解决了微米量级AlGaN/GaN HEMT生物传感器封装存在的问题,显示了毫米量级AlGaN/GaN HEMT生物传感器的良好应用前景,后续工作将继续开展传感器的实时检测,封装的优化等方面的工作。

感谢西安电子科技大学微电子学院张进成教授提供的AlGaN/GaN异质结材料。

参考文献

- [1] Xue W 2012 MS. Dissertation (Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [薛伟 2012 硕士学位论文 (北京: 中国科学院研究生院)]
- [2] Zhang J C, Zheng P T, Dong Z D, Duan H T, Ni J Y, Zhang J F, Hao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3409 (in

- Chinese)[张进成, 郑鹏天, 董作典, 段焕涛, 倪金玉, 张金凤, 郝跃 2009 物理学报 **58** 3409]
- [3] Lin T H 2006 MS. *Dissertation* (Tainan: National Cheng Kung University) (in Chinese) [林宗翰 2006 硕士学位论文(台南: 国立成功大学)]
- [4] Sun J D, Qin H, Lewis R A, Sun Y F, Zhang X Y, Cai Y, Wu D M, Zhang B S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 173513
- [5] Sun Y F, Sun J D, Zhang X Y, Qin H, Zhang B S, Wu D M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 108504
- [6] Hu W D, Wang L, Chen X S, Guo N, Miao J S, Yu A Q, Lu W 2013 *Opt. Quant Electron* **45** 713
- [7] Wang X D, Hu W D, Chen X S, Lu W 2012 *IEEE Transactions on Electron Devices* **59** 1393
- [8] Xu Z, Wang J Y, Cai Y, Liu J Q, Yang Z, Li X P, Wang M J, Yu M, Xin B, Wu W G, Ma X H, Zhang J C, Hao Y 2014 *IEEE Electron Device Letters* **35** 33
- [9] Kang B S, Wang H T, Lele T P, Tseng Y, Ren F, Pearton S J, Johnson J W, Rajagopal P, Roberts J C, Piner E L, Linthicum K J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 112106
- [10] Chen K H, Wang H W, Kang B S, Chang C Y, Wang Y L, Lele T P, Ren F, Pearton S J, Dabiran A, Osinsky A, Chow P P 2008 *Sensors and Actuators B* **134** 386
- [11] Wang Y L, Chu B H, Chen K H, Chang C Y, Lele T P, Papadi G, Coleman J K, Sheppard B J, Dungen C F, Pearton, S J, Johnson J W, Rajagopal P, Roberts J C, Piner E L, Linthicum K J, Ren F 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 243901
- [12] Ito T, Forman S M, Cao C, Li F, Eddy C R, Mastro J M A, Holm R T, Henry R L, Hohn K L, Edgar J H 2008 *Langmuir* **24** 6630
- [13] Schwarz S U, Linkohr S, Lorenz P, Krischok S, Nakamura T, Cimalla V, Nebel C E, and Ambacher O 2011 *Phys. Status Solidi A* **208** 1626
- [14] Thapa R, Alur S, Kim K, Tong F, Sharma Y, Kim M, Ahyi C, Dai J, Hong J W, Bozack M, Williams J, Son A, Dabiran A, Park M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 232109
- [15] Xue W, Li J D, Xie J, Wu D M. 2012 *Micronanoelectronic Technology* **7** 425 (in Chinese) [薛伟, 李加东, 谢杰, 吴东岷 2012 微纳电子技术 **7** 425]
- [16] Neamen D A (translated by Zhao Y Q, Yao S Y, Xie X D et al) 2007 *Semiconductor Physics and Devices* (Vol. 3) (Beijing: Electronics Industry Press) pp110—113 (in Chinese) [尼曼著 (赵毅强, 姚素英、解晓东等译), 2007 半导体器件与物理(第三版), (北京: 电子工业出版社) 第423—424页]

Research on biomolecule-gate AlGaN/GaN high-electron-mobility transistor biosensors*

Li Jia-Dong^{1)2)†} Cheng Jun-Jie³⁾ Miao Bin¹⁾²⁾ Wei Xiao-Wei¹⁾²⁾
Zhang Zhi-Qiang⁴⁾ Li Hai-Wen⁴⁾ Wu Dong-Min^{1)2)‡}

1) (*International Laboratory for Adaptive Bio-nanotechnology, Suzhou institute of Nano-tech and Nano-bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China*)

2) (*Key Laboratory of Nanodevices and Applications, Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China*)

3) (*Heifei instituts of physical science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

4) (*Suzhou Institute of Biomedical Engineering and Technology, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215163, China*)

(Received 8 January 2014; revised manuscript received 18 February 2014)

Abstract

In order to enhance the performance of AlGaN/GaN high electron mobility transistor (HEMT) biosensor, millimeter grade AlGaN/GaN HEMT structure have been designed and successfully fabricated. Factors influencing the capability of the AlGaN/GaN HEMT biosensor are analyzed. UV/ozone is used to oxidize GaN surface and then 3-aminopropyl trimethoxysilane (APTES) self-assembled monolayer can be bound to the sensing region. This serves as a binding layer in the attachment of prostate specific antibody (anti-PSA) for prostate specific antigen detection. The millimeter grade biomolecule-gated GaN/AlGaN HEMT sensor shows a quick response when the target prostate specific antigen in a buffer solution is added to the antibody-immobilized sensing area. The detection capability of this biomolecule-gate sensor estimated to be below 0.1 pg/ml level using a $2 \times 1.5 \text{ mm}^2$ sensing area, which is the best result of GaN/AlGaN HEMT biosensor for PSA detection till now. The electrical result of the biomolecule-gated GaN/AlGaN HEMT biosensor suggests that this biosensor might be a useful tool for the prostate cancer screening.

Keywords: two-dimensional electron gas, high electron mobility transistor, biosensor, prostate specific antigen

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.63.070204

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61104226), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB934700).

† Corresponding author. E-mail: jqli2009@sinano.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: dmwu2008@sinano.ac.cn