

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5366215号  
(P5366215)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int.Cl.

F I

**GO 1 N 27/414 (2006.01)**

GO 1 N 27/30 3 O 1 K

GO 1 N 27/30 3 O 1 V

GO 1 N 27/30 3 O 1 Y

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-122399 (P2010-122399)	(73) 特許権者	899000068
(22) 出願日	平成22年5月28日 (2010.5.28)		学校法人早稲田大学
(65) 公開番号	特開2011-247795 (P2011-247795A)		東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
(43) 公開日	平成23年12月8日 (2011.12.8)	(74) 代理人	100080089
審査請求日	平成25年5月24日 (2013.5.24)		弁理士 牛木 護
特許法第30条第1項適用	【刊行物名】 第57回応	(74) 代理人	100137800
用物理学関係連合講演会講演予稿集	【発行所】 社団		弁理士 吉田 正義
法人応用物理学会	【発行日】 平成22年3月3日	(74) 代理人	100148253
			弁理士 今枝 弘充
		(74) 代理人	100148079
			弁理士 梅村 裕明
		(74) 代理人	100125081
			弁理士 小合 宗一
		(74) 代理人	100161665
			弁理士 高橋 知之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界効果トランジスタ、その製造方法及びバイオセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ダイヤモンド基板上にソース電極及びドレイン電極を備え、前記ソース電極及び前記ドレイン電極間に検出層を有する電界効果トランジスタにおいて、

前記ソース電極及び前記ドレイン電極は、チタンからなり、前記ダイヤモンド基板上に形成され、

前記ソース電極及び前記ドレイン電極の表面には自然酸化により酸化チタン膜が形成されている

ことを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項2】

前記ソース電極及び前記ドレイン電極は、炭化チタン層を介して、前記ダイヤモンド基板上に形成される

ことを特徴とする請求項1に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項3】

前記検出層は、アミノ末端化される

ことを特徴とする請求項1又は2に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項4】

前記検出層の表面には、リンカー分子がアミノ基に結合されて設けられる

ことを特徴とする請求項3に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項5】

ダイヤモンド基板上にソース電極及びドレイン電極を備え、前記ソース電極及び前記ドレイン電極間に検出層を有する電界効果トランジスタの製造方法において、

前記ダイヤモンド基板にチタン膜を形成し、前記チタン膜から所定形状でなる前記ソース電極及び前記ドレイン電極を形成する電極形成ステップを備え、

前記電極形成ステップでは、前記チタン膜が自然酸化によって前記ソース電極及び前記ドレイン電極の表面に酸化チタン膜が形成される

ことを特徴とする電界効果トランジスタの製造方法。

【請求項 6】

前記ソース電極及び前記ダイヤモンド基板間と、前記ドレイン電極及び前記ダイヤモンド基板間とに、炭化チタン層を形成する炭化チタン形成ステップと、

を備えることを特徴とする請求項 5 に記載の電界効果トランジスタの製造方法。

10

【請求項 7】

電界効果トランジスタ及び参照電極が電解質溶液に浸漬された構成を有し、前記参照電極から前記電解質溶液を介して前記電界効果トランジスタに電界が印加されることで、前記電解質溶液内の検出対象分子の検出に応じて電流が変化するバイオセンサにおいて、

前記電界効果トランジスタは、請求項 1 ~ 4 の電界効果トランジスタである

ことを特徴とするバイオセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電界効果トランジスタ、その製造方法及びバイオセンサに関し、例えば、参照電極と電界効果トランジスタとを電解質溶液に浸漬させた構成を有するバイオセンサに適用して好適なものである。

20

【背景技術】

【0002】

近年、図 1 3 に示すように、多結晶ダイヤモンドからなる基板（以下、ダイヤモンド基板と呼ぶ）101 上にソース電極 102 及びドレイン電極 103 が形成された電界効果トランジスタ 110 と、当該電界効果トランジスタ 110 に対向して配置された参照電極 106 とを備えるバイオセンサ 100 が知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。實際上、バイオセンサ 100 は、電界効果トランジスタ 110 上に壁部（図示せず）が設けられ、この壁部内に電解質溶液を貯留させて、この電解質溶液内に参照電極 106 が浸漬された構成を有する。

30

【0003】

電界効果トランジスタ 110 は、ソース電極 102 及びドレイン電極 103 間のチャンネル層（図示せず）の表面にアミノ末端化された検出層 105 を有しており、電解質溶液内の検出対象分子が検出層 105 の表面近傍に固定され得る。これにより、電界効果トランジスタ 110 では、参照電極 106 から検出層 105 に電界が印加されると、検出対象分子が有する電荷により、チャンネル層を流れる電流量が変化し得るようになされている。

【0004】

ここで、電界効果トランジスタ 110 では、ダイヤモンドの物理特性である電位窓が大きいため、検出層 105 の表面を電解質溶液中に暴露して用いてもリーク電流が発生しない。しかしながら、ソース電極 102 及びドレイン電極 103 は、ダイヤモンドに比較して電位窓が小さい金により形成されていることから、ソース電極 102 及びドレイン電極 103 を電解質溶液中に直接暴露すると、ソース電極 102 及びドレイン電極 103 と、参照電極 106 との間でリーク電流が生じてしまうという問題があった。

40

【0005】

そこで、そのような問題点を解決するために、従来電界効果トランジスタ 110 では、ソース電極 102 及びドレイン電極 103 を絶縁性エポキシ樹脂 107 によって覆い、これらソース電極 102 及びドレイン電極 103 が電解質溶液中に直接暴露されることが防止されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

50

## 【 0 0 0 6 】

【非特許文献1】S.Kuga, J.H.Yang, H.Takahashi, K.Hirama, T.Iwasaki and H.Kawarada, "Detection of Mismatched DNA on Partially Negatively Charged Diamond Surfaces by Optical and Potentiometric Methods", Am.Chem.Soc, Vol.130, pp.13251-13263, September 2008.

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 7 】

しかしながら、かかる構成でなる電界効果トランジスタ110では、ソース電極102及びドレイン電極103を絶縁性エポキシ樹脂107で覆う製造工程が必要となることから、製造工程が複雑化し、その分だけ製造コストが増大するという問題があった。

10

## 【 0 0 0 8 】

また、このような電界効果トランジスタ110では、絶縁性エポキシ樹脂107をソース電極102及びドレイン電極103に塗布する際、検出層105にまで絶縁性エポキシ樹脂107がはみ出す虞もあり、この場合、電解質溶液中に露出する検出層105の面積が電界効果トランジスタ110毎に異なってしまうため、品質の均一化が図れないという問題があった。

## 【 0 0 0 9 】

そこで、本発明は以上の点を考慮してなされたもので、製造コストを低減できるとともに、品質を均一化し得る電界効果トランジスタ、その製造法及びバイオセンサを提供することを目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の請求項1では、ダイヤモンド基板上にソース電極及びドレイン電極を備え、前記ソース電極及び前記ドレイン電極間に検出層を有する電界効果トランジスタにおいて、前記ソース電極及び前記ドレイン電極は、チタンからなり、前記ダイヤモンド基板上に形成され、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の表面には自然酸化により酸化チタン膜が形成されていることを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 1 】

また、請求項2では、前記ソース電極及び前記ドレイン電極は、炭化チタン層を介して、前記ダイヤモンド基板上に形成されることを特徴とするものである。

30

## 【 0 0 1 2 】

また、請求項3では、前記検出層は、アミノ末端化されることを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 3 】

また、請求項4では、前記検出層の表面には、リンカー分子がアミノ基に結合されて設けられることを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 4 】

また、請求項5では、ダイヤモンド基板上にソース電極及びドレイン電極を備え、前記ソース電極及び前記ドレイン電極間に検出層を有する電界効果トランジスタの製造方法において、前記ダイヤモンド基板にチタン膜を形成し、前記チタン膜から所定形状でなる前記ソース電極及び前記ドレイン電極を形成する電極形成ステップを備え、前記電極形成ステップでは、前記チタン膜が自然酸化によって前記ソース電極及び前記ドレイン電極の表面に酸化チタン膜が形成されることを特徴とするものである。

40

## 【 0 0 1 5 】

また、請求項6では、前記ソース電極及び前記ダイヤモンド基板間と、前記ドレイン電極及び前記ダイヤモンド基板間とに、炭化チタン層を形成する炭化チタン形成ステップと、を備えることを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 6 】

また、請求項7では、電界効果トランジスタ及び参照電極が電解質溶液に浸漬された構成を有し、前記参照電極から前記電解質溶液を介して前記電界効果トランジスタに電界が

50

印加されることで、前記電解質溶液内の検出対象分子の検出に応じて電流が変化するバイオセンサにおいて、前記電界効果トランジスタは、請求項 1 ~ 4 の電界効果トランジスタであることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明の請求項 1 及び請求項 5 によれば、ソース電極及びドレイン電極をチタンで形成し、これらソース電極及びドレイン電極を自然酸化させることにより酸化チタン膜を形成して、当該ソース電極及びドレイン電極の表面を酸化チタン膜で被覆するようにしたことにより、従来行われていたソース電極及びドレイン電極を絶縁性エポキシ樹脂で覆う工程を省くことができ、その分だけ製造コストを低減し得る。また、ソース電極及びドレイン電極自体が自然酸化し、それら表面に自然に酸化チタン膜が形成されることから、従来のように検出層にまで絶縁性エポキシ樹脂がはみ出す虞もなく、ソース電極及びドレイン電極だけを酸化チタン膜で確実に被覆させることができ、かくして品質の均一化を図ることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】本発明の電界効果トランジスタを用いたバイオセンサの全体構成と、図 1 (A) の A - A' 部分の側断面構成とを示す概略図である。

【図 2】第 1 の実施の形態における電界効果トランジスタの製造工程の説明 ( 1 ) に供する概略図である。

20

【図 3】第 1 の実施の形態における電界効果トランジスタの製造工程の説明 ( 2 ) に供する概略図である。

【図 4】第 1 の実施の形態における電界効果トランジスタの製造工程の説明 ( 3 ) に供する概略図である。

【図 5】第 1 の実施の形態における電界効果トランジスタの製造工程の説明 ( 4 ) に供する概略図である。

【図 6】第 1 の実施の形態における電界効果トランジスタの製造工程の説明 ( 5 ) に供する概略図である。

【図 7】第 1 の実施の形態における電界効果トランジスタの製造工程の説明 ( 6 ) に供する概略図である。

30

【図 8】本発明の電界効果トランジスタを実際に使用する場合の形態を示す斜視図である。

【図 9】第 1 の実施の形態における電界効果トランジスタを用いたバイオセンサの  $I_{DS}-V_{GS}$  特性及び  $I_{DS}-V_{DS}$  特性を示すグラフである。

【図 10】第 1 の実施の形態における電界効果トランジスタを用いたバイオセンサにより、プローブ DNA と検出対象 DNA とのハイブリダイゼーションを検出したことを示すグラフである。

【図 11】第 2 の実施の形態における電界効果トランジスタの製造工程に供する概略図である。

【図 12】第 2 の実施の形態における電界効果トランジスタを用いたバイオセンサの  $I_{DS}-V_{GS}$  特性及び  $I_{DS}-V_{DS}$  特性を示すグラフである。

40

【図 13】従来の電界効果トランジスタを用いたバイオセンサの全体構成を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下図面に基づいて本発明の実施の形態を詳述する。

【0020】

( 1 ) バイオセンサの全体構成

図 1 ( A ) において、1 は本発明によるバイオセンサを示し、ダイヤモンド基板 2 上にソース電極 3 及びドレイン電極 4 を有する電界効果トランジスタ 11 と、電界効果トランジ

50

スタ11に対向して配置された参照電極5とを備えている。このバイオセンサ1は、電界効果トランジスタ11のソース電極3及びドレイン電極4が壁部(図示せず)で取り囲まれており、その壁部で囲まれた領域に、電解質溶液が貯留され、当該電解質溶液内に参照電極5を浸漬させた構成を有する。

【0021】

ソース電極3及びドレイン電極4間には、ダイヤモンド基板2内にチャンネル層(図示せず)が形成されているとともに、チャンネル層の表面(以下、単にチャンネル層表面と呼ぶ)6にアミノ基によりアミノ末端化された検出層7が設けられている。なお、ダイヤモンド基板2は、ソース電極3、ドレイン電極4及び検出層7以外の領域が酸素末端化されており、絶縁性である酸素末端化層22が形成されている。

10

【0022】

検出層7は、リンカー分子としてのアプタマー8がアミノ基に結合しており、電解質溶液中に存在する検出対象分子が、アプタマー8と結合し得るようになされている。なお、リンカー分子には、DNAのカルボキシル基を用いてもよい。これにより、検出層7は、参照電極5から検出層7に電界が印加されている状態で、検出対象分子がアプタマー8と結合すると、検出対象分子から発生する電荷により、チャンネル層において電流量を変化させ得る。

【0023】

かかる構成に加えて、ソース電極3及びドレイン電極4は、チタンから形成され、その表面全体が酸化チタン膜9により被膜されている。なお、酸化チタンは、非常に安定した物質であって、強い耐食性を有し、その膜質が均質で緻密である。

20

【0024】

また、図1(A)のA-A'部分の断面構成を示す図1(B)に示すように、ソース電極3及びドレイン電極4は、炭化チタン層10を介在させてダイヤモンド基板2上に接合されており、当該炭化チタン層10によって、ダイヤモンド基板2及びソース電極3間と、ダイヤモンド基板2及びドレイン電極4間とにおいてオーミックな接触が図られている。

【0025】

このように、これらソース電極3及びドレイン電極4は、その表面が自然酸化により形成された酸化チタン膜9で被膜されていることから、電解質溶液中に浸漬されても、ソース電極3及びドレイン電極4自体が電解質溶液中に直接露出することが防止されている。かくして、ソース電極3及びドレイン電極4は、参照電極5に電圧が印加されても、参照電極5へのリーク電流の発生を防止し得るようになされている。

30

【0026】

(2) 電界効果トランジスタの製造方法

次に、上述した電界効果トランジスタ11の製造方法について、以下説明する。まず、表面全体が水素末端化されたダイヤモンド基板2を用意し、オゾン雰囲気中の反応炉(図示せず)内でこのダイヤモンド基板2に対して紫外線(UV)を照射する。これにより、図2(A)と、図2(B)と、図2(B)のB-B'部分の断面構成を示す図2(C)のように、ダイヤモンド基板2には、その表面に酸素末端化した酸素末端化層22が形成され得る。

40

【0027】

なお、この実施の形態の場合、ダイヤモンド基板2の表面に酸素末端化層22を形成する酸素末端化処理は、反応炉内に窒素を5分程度導入し、反応炉内の反応性ガスである酸素を置換して、その後、酸素を反応炉内に10分程度導入し、室温でダイヤモンド基板2の表面に紫外線を3時間程度照射することにより行われる。

【0028】

因みに、酸素末端化処理では、紫外線として、極短波長の光(184.9nm)と短波長の光(253.7nm)との2種類を同時にダイヤモンド基板2の表面に照射している。極短波長の光(184.9nm)は、酸素と反応することでオゾンが発生させるものである。もう一方の短波長の光(253.7nm)は、化学結合解離効果を有している。これら2種類の紫外線は、組

50

み合わされることにより、反応室内で酸素からオゾンが発生させ、ダイヤモンド基板2の表面における炭素と水素との結合を、炭素と酸素との結合に置換し、酸素終端化層22を形成し得る。

【0029】

次いで、電極形成ステップについて説明する。ここでは、EB (Electron Beam) 蒸着装置を用いて、所定時間、チタンを酸素終端化層22に蒸着させることにより、図3(A)と、図3(B)と、図3(B)のC-C'部分の断面構成を示す図3(C)のように、膜厚が例えば約100nm等のチタン膜23を酸素終端化層22に成膜する。

【0030】

ここで、チタン膜23は、例えばダイヤモンド基板2がEB蒸着装置から取り出されて、その表面が外気と接触すると、直ちに自然酸化し始め、外部に露出した表面に酸化チタン膜9が形成され得る。

【0031】

次いで、全面にレジスト(図示せず)を形成し、微細加工が可能なEBリソグラフィ処理を当該レジストに施して、チタン膜23にマスクを形成した後、アルカリ性溶剤と、過酸化水素系の溶剤と、例えば水酸化アンモニウム(NH<sub>4</sub>OH)と過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)との水溶液などのエッチング剤とを混合した溶液をエッチング溶液として用い、エッチング処理を行う。かくして、このエッチング処理によって、図4(A)と、図4(B)と、図4(B)のD-D'部分の断面構成を示す図4(C)のように、長方形に形成されたソース電極3及びドレイン電極4がチタン膜23から形成され得る。

【0032】

このとき、ソース電極3及びドレイン電極4は、エッチング処理によりチタン膜23の一部が除去され、新たに側面が形成されると、当該側面が外気と接触すると同時に自然酸化し始める。これにより、ソース電極3及びドレイン電極4には、上部表面と同様に側面にも酸化チタン膜9が形成され、表面全体が酸化チタン膜9で被膜された構成となり得る。

【0033】

次いで、炭化チタン形成ステップを説明する。ここでは、ソース電極3及びドレイン電極4が形成されたダイヤモンド基板2に対し、水素雰囲気中でアニール処理(水素流量100sccm、基板温度600、圧力30Torr、処理時間30分)を施し、ソース電極3及びドレイン電極4のチタンと、ダイヤモンド基板2の炭素とを反応させ、これらソース電極3及びダイヤモンド基板2の界面と、ドレイン電極4及びダイヤモンド基板2の界面とに炭化チタン層10をそれぞれ形成させ得る。これにより、ソース電極3及びドレイン電極4は、ダイヤモンド基板2とオーミックな接触が取れるように形成されている。

【0034】

その後、図5(A)と、図5(B)と、図5(B)のE-E'部分の断面構成を示す図5(C)のように、ダイヤモンド基板2の表面は、先端放電型ラジカルCVDを用いて、酸素終端化層22に水素終端化処理を施し、水素終端化層22aを形成する。

【0035】

因みに、この水素終端化処理では、例えば水素流量100sccm、基板ホルダー及びプラズマ固定アンテナ間の距離50mm、マイクロ波出力60W、基板温度600、圧力20Torr、及び処理時間30分の条件で行われる。このような条件にすることにより、この水素終端化処理では、イオン等の高エネルギー粒子がダイヤモンド基板2に到達せずに、ラジカルのみがダイヤモンド基板2に照射されるリモートプラズマ条件が実現され、ダイヤモンド基板2の表面を水素終端化させる。

【0036】

そして、この水素終端化処理では、上述したリモートプラズマ条件を実現することにより、プラズマ27によるダイヤモンド基板2の加熱が抑止され得る。かくして、この水素終端化処理では、ダイヤモンド基板2の温度制御が基板ホルダーのヒーターのみで可能となり、ダイヤモンド基板2の水素終端化層22aの形成を、チタン(ソース電極3及びドレイン電極4)が融解しない温度で実行し得る。

## 【0037】

次いで、図6(A)と、図6(B)と、図6(B)のF-F'部分の断面構成を示す図6(C)に示すように、チャンネル層表面6と、当該チャンネル層表面6に隣接するソース電極3及びドレイン電極4上の酸化チタン膜9の一部とに、レジスト24が形成された後、上述した酸素終端化処理が施される。

## 【0038】

これにより、ダイヤモンド基板2の表面は、レジスト24で覆われていない外部に露出した領域に酸素終端化層22が形成され、チャンネル層表面6上の水素終端化層22aと、酸素終端化層22とに素子分離される。

## 【0039】

因みに、ソース電極3及びドレイン電極4は、チャンネル層表面6に隣接する一部領域のみがレジスト24で覆われており、その状態で酸素雰囲気中、紫外線が照射されることから、当該レジスト24で覆われていない外部に露出した領域では酸化が促進され得る。

## 【0040】

次いで、チャンネル層表面6と、当該チャンネル層表面6に隣接するソース電極3及びドレイン電極4上の酸化チタン膜9の一部とを覆っているレジスト24を、レジスト剥離液を用いて除去し、図7(A)と、図7(B)と、図7(B)のG-G'部分の断面構成を示す図7(C)に示すような電界効果トランジスタ11となる。なお、図7(A)及び(B)において9aは、レジスト24で覆われていた領域を示している。

## 【0041】

次いで、反応炉内に窒素を5分程度導入し、反応炉内の反応性ガスであるアンモニアガス(99.9%)を置換して、その後、アンモニアガスを反応炉内に100ml/minでフローさせ、室温で水素終端化層22aを紫外線で3時間程度照射することにより、チャンネル層表面6上の水素終端化層22aをアミノ終端化して検出層7を形成して、電界効果トランジスタ11を製造し得る。

## 【0042】

因みに、電界効果トランジスタ11は、電解質溶液中でバイオセンサとして実際に使用する場合、ソース電極3及びドレイン電極4間に電圧を印加するための配線がソース電極3及びドレイン電極4に設けられる。そのため、ソース電極3及びドレイン電極4には、配線を接合させる領域が形成されている。但し、図2～図7に示す電界効果トランジスタ11では、ソース電極3及びドレイン電極4が自然酸化して酸化チタンが形成される点に着目して説明しているために、ソース電極3及びドレイン電極4を単なる長形状とし、ソース電極3及びドレイン電極4に配線を接合する工程の説明については省略している。

## 【0043】

そこで、実際にソース電極3及びドレイン電極4に対して配線を接合させた電界効果トランジスタを図8に示す。図8に示すように、電界効果トランジスタ31は、ソース電極3及びドレイン電極4がそれぞれL字形状に形成されている。ソース電極3には、一端部に検出層7の長手方向と直交する方向に延びた配線接合部32が形成されている。また、ドレイン電極4には、一端部に検出層7の長手方向と直交する方向に延び、かつ、ソース電極3の配線接合部32と逆方向に延びた配線接合部33が形成されている。

## 【0044】

そして、これら配線接合部32,33には、配線部32a,33aがそれぞれ設けられており、当該配線部32a,33aに配線36が伝導性樹脂34(伝導エポキシ樹脂又は銀ペースト)で電氣的に接続されている。また、配線接合部32,33には、絶縁性エポキシ樹脂35が配線部32a,33aを覆うように塗布されており、参照電極5とともに電解質溶液に浸漬させたとき、伝導性樹脂34からのリーク電流の発生を防止し得るようになされている。

## 【0045】

ここでは、このようにして製造した電界効果トランジスタ31を、参照電極5とともに電解質溶液に浸漬させ、電界効果トランジスタ31の動作状況について検証した。具体的には、ソース電極3及びドレイン電極4間に流れるドレイン電流 $I_{DS}$ ( $\mu A/mm$ )と、参照電極

10

20

30

40

50

5 に印加するゲート電圧  $V_{GS}$  とを測定したところ、図 9 ( A ) に示すような結果が得られた。

【 0 0 4 6 】

図 9 ( A ) では、横軸にゲート電圧  $V_{GS}$  ( 単位 : V ) を示し、縦軸にドレイン電流  $I_{DS}$  ( 単位 :  $\mu A/mm$  ) を示している。図 9 ( A ) は、ドレイン電圧  $V_{DS}$  を  $-0.1V$  に設定し、ゲート電圧  $V_{GS}$  を  $0.2 \sim -0.6V$  まで変化させた。その結果、ゲート電圧  $V_{GS}$  が増加すると、ドレイン電流  $I_{DS}$  は、増加することが分かった。

【 0 0 4 7 】

また、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 間に流れるドレイン電流  $I_{DS}$  (  $\mu A/mm$  ) と、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 間のドレイン電圧  $V_{DS}$  とを測定したところ、図 9 ( B ) に示すような結果が得られた。

10

【 0 0 4 8 】

また、図 9 ( B ) では、横軸にドレイン電圧  $V_{DS}$  ( 単位 : V ) を示し、縦軸にドレイン電流  $I_{DS}$  ( 単位 :  $\mu A/mm$  ) を示している。図 9 ( B ) は、ゲート電圧  $V_{GS}$  を  $-0.3, -0.4, -0.5V$  に設定し、ドレイン電圧  $V_{DS}$  を  $0 \sim -0.6V$  に変化させた。その結果、いずれのゲート電圧  $V_{GS}$  でも、ドレイン電圧  $V_{DS}$  が増加すると、ドレイン電流  $I_{DS}$  も増加することが分かった。

【 0 0 4 9 】

これら図 9 ( A ) 及び ( B ) から、この電界効果トランジスタ 31 では、ドレインバイアス、ゲートバイアスともに  $0V \sim -0.8V$  の範囲で、酸化チタン膜 9 により、リーク電流の発生を抑制できることが確認できた。

20

【 0 0 5 0 】

また、リンカー分子であるプローブ DNA をアミノ終端化された検出層 7 に固定した電界効果トランジスタ 31 を用いたバイオセンサを電解質溶液に浸漬して、このプローブ DNA と相補的な検出対象 DNA とをハイブリダイゼーションさせた場合における当該バイオセンサの動作状況について検証した。具体的には、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 間に流れるドレイン電流  $I_{DS}$  (  $\mu A$  ) と、参照電極 5 に印加するゲート電圧  $V_{GS}$  とを測定したところ、図 1 0 に示すような結果が得られた。

【 0 0 5 1 】

図 1 0 では、横軸にゲート電圧  $V_{GS}$  ( 単位 : V ) を示し、縦軸にドレイン電流  $I_{DS}$  ( 単位 :  $\mu A$  ) を示し、a はプローブ DNA と相補的な検出対象 DNA とがハイブリダイゼーションした際におけるバイオセンサの測定結果を、b はプローブ DNA と相補的な検出対象 DNA とがハイブリダイゼーションする前におけるバイオセンサの測定結果を示している。これにより、図 1 0 は、リンカー分子と検出対象分子とが結合することで、検出対象分子が有する電荷により検出層の電荷量に変化したことで、b から a に  $23.5mV$  シフトしており、その結果、ゲート電圧に対するドレイン電流が変化したことが分かる。

30

【 0 0 5 2 】

従って、アミノ終端化された検出層を有するバイオセンサは、リンカー分子と結合する特定の検出対象分子を検出し得ることが確認できた。

【 0 0 5 3 】

40

( 3 ) 動作及び効果

以上の構成において、電界効果トランジスタ 11 では、チタンからなるチタン膜 23 をダイヤモンド基板 2 上に形成し、当該チタン膜 23 を外気と接触させることで、チタン膜 23 の表面を自然酸化させ、チタン膜 23 の表面に酸化チタン膜 9 を形成させる。

【 0 0 5 4 】

また、電界効果トランジスタ 11 では、EB リソグラフィー処理をチタン膜 23 に施し、当該チタン膜 23 をエッチング処理して、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 を形成した際、新たに外部に露出したソース電極 3 及びドレイン電極 4 の側面も自然酸化させ、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 の側面にも酸化チタン膜 9 を形成させる。これにより、電界効果トランジスタ 11 では、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 の表面全体を酸化チタン膜 9 で被膜

50



させることができる。

【0055】

かくして、電界効果トランジスタ11では、ソース電極3及びドレイン電極4の周囲が壁部で囲まれ、壁部で囲まれた領域内に電解質溶液が貯留されて、ソース電極3及びドレイン電極4が電解質溶液内に浸漬しても、ソース電極3及びドレイン電極4の表面全体が酸化チタン膜で被覆されていることから、ソース電極3及びドレイン電極4から参照電極5へのリーク電流の発生を確実に防止できる。

【0056】

また、電界効果トランジスタ11では、ソース電極3及びドレイン電極4自体が自然酸化することにより酸化チタン膜9が形成されることから、ソース電極102及びドレイン電極103を絶縁性エポキシ樹脂107で覆う従来の電界効果トランジスタ100よりも、当該絶縁性エポキシ樹脂107をソース電極102及びドレイン電極103に設けない分だけ、薄型化できる。

【0057】

さらに、電界効果トランジスタ11では、ソース電極3及びドレイン電極4の自然酸化が、室温で酸素濃度が一定である空気中で行われることから、ソース電極3及びドレイン電極4の表面全体に膜厚が均一な酸化チタン膜9を形成できる。

【0058】

また、電界効果トランジスタ11では、ソース電極3及びドレイン電極4自体が自然酸化してソース電極3及びドレイン電極4の表面全体に均一な膜厚の酸化チタン膜9が形成されることから、従来の電界効果トランジスタ100のようにソース電極102及びドレイン電極103を絶縁性エポキシ樹脂107で覆うことにより生じていた絶縁性エポキシ樹脂107の検出層7の表面への不均一なはみ出しを防止できる。

【0059】

以上の構成によれば、電界効果トランジスタ11では、ソース電極3及びドレイン電極4を形成しさえすれば、その表面に自然に酸化チタン膜が形成され、これらソース電極3及びドレイン電極4の表面を酸化チタン膜9で被膜させることができ、かくして、従来行われてきたソース電極102及びドレイン電極103を絶縁性エポキシ樹脂107で別途覆う作業が不要となり、その分だけ製造時の負担を低減できる。

【0060】

また、電界効果トランジスタ11では、ソース電極3及びドレイン電極4自体が自然酸化し、それら表面に自然に酸化チタン膜9が形成されることから、均一な膜厚の酸化チタン膜9でソース電極3及びドレイン電極4を被覆でき、従来の電界効果トランジスタ100のようにソース電極102及びドレイン電極103を覆っていた絶縁性エポキシ樹脂107が検出層7の表面へ不均一にはみ出す虞もなく、品質の均一化を図ることができる。

【0061】

(4) 第2の実施の形態

図11(A)~(F)は、第2の実施の形態による電界効果トランジスタ及びその製造方法を示す。図11(F)において、41は第2の実施の形態による電界効果トランジスタを示し、上述した第1の実施の形態とは、ソース電極3及びドレイン電極4を形成するまでの製造方法が相違している。

【0062】

この場合、図11(A)に示すように、先ずダイヤモンド基板2を用意して、上述した第1の実施の形態における酸素終端化処理により、ダイヤモンド基板2の表面を酸素終端化し、酸素終端化層22を形成する。その後、図11(B)に示すように、酸素終端化層22の表面にチタンを蒸着させてチタン膜23を形成する。チタン膜23は、その表面が外気と接触すると、直ちに自然酸化し始める。これにより、チタン膜23の表面には、自然酸化によって、酸化チタン膜9が形成され得る。

【0063】

次いで、直形状のレジストにより酸化チタン膜9をマスクした後、チタン膜23及び酸化チタン膜9をエッチング処理することで、図11(C)に示すような直形状の電極形

10

20

30

40

50

成部25を形成する。電極形成部25は、エッチング処理により形成された側面が外気と接触すると、その側面が直ちに自然酸化し始める。これにより、電極形成部25の全面には、自然酸化によって、酸化チタン膜9が形成され得る。

【0064】

次いで、図11(D)に示すように、電極形成部25をマスクとして用いてアルゴンイオンの照射を行い、酸素終端化層22にアルゴンイオンを打ち込んでアルゴン含有酸素終端化層22bを形成する。このアルゴン含有酸素終端化層22bは、酸素終端化層22と同様に絶縁性を有している。

【0065】

次いで、所定形状のレジストで電極形成部25をマスクし、電極形成部25をエッチング処理して、図11(E)に示すように、電極形成部25の一部を除去して帯状の酸素終端化層22を形成するとともに、ソース電極3及びドレイン電極4を形成する。ソース電極3及びドレイン電極4は、新たに形成された側面が外気と接触すると、直ちに自然酸化し始める。これにより、ソース電極3及びドレイン電極4には、表面全体に酸化チタン膜9が形成され得る。

【0066】

次いで、上述した第1の実施の形態におけるアニール処理と同様に、水素雰囲気中でダイヤモンド基板2をアニール処理し、ソース電極3及びダイヤモンド基板2間と、ドレイン電極4及びダイヤモンド基板2間とに、それぞれ炭化チタン層10を形成する。その後、水素終端化処理では、第1の実施の形態における水素終端化処理と同様にして、酸素終端化層22を水素終端化させ、図11(F)に示すように、ゲート幅Kと電極長Lとが等しく形成された水素終端化層22aを形成する。

【0067】

因みに、この実施の形態の場合、アルゴン含有酸素終端化層22bには、アルゴンイオンが照射されていることから、水素終端化処理を行っても水素終端化されず、水素終端化層22aが形成されない。

【0068】

このようにして製造された電界効果トランジスタ41では、参照電極5とともに電解質溶液に浸漬させて、ソース電極3及びドレイン電極4間に流れるドレイン電流 $I_{DS}$  ( $\mu A$ )と、参照電極5に印加するゲート電圧 $V_{GS}$ と、ソース電極3及びドレイン電極4間の電圧であるドレイン電圧 $V_{DS}$ とを測定し、図12(A)及び(B)に示すような $I_{DS} - V_{GS}$ 特性及び $I_{DS} - V_{DS}$ 特性を得ることができた。

【0069】

図12(A)では、横軸にゲート電圧 $V_{GS}$  (単位: V)を示し、縦軸にドレイン電流 $I_{DS}$  (単位:  $\mu A$ )を示している。図12(A)は、ドレイン電圧 $V_{DS}$ を $-0.1V$ に設定し、ゲート電圧 $V_{GS}$ を $0.2 \sim -0.6V$ まで変化させた。その結果、ゲート電圧 $V_{GS}$ が増加すると、ドレイン電流 $I_{DS}$ は、増加することが分かった。

【0070】

また、図12(B)では、横軸にドレイン電圧 $V_{DS}$  (単位: V)を示し、縦軸にドレイン電流 $I_{DS}$  (単位:  $\mu A$ )を示している。図12(B)は、ゲート電圧 $V_{GS}$ を $-0.3, -0.4, -0.5V$ と設定し、ドレイン電圧 $V_{DS}$ を $0 \sim -0.6V$ で変化させた。その結果、設定したどのゲート電圧 $V_{GS}$ でも、ドレイン電圧 $V_{DS}$ が増加すると、ドレイン電流 $I_{DS}$ は、増加することが分かった。

【0071】

これら図12(A)及び(B)から、この電界効果トランジスタ41は、ドレインバイアス、ゲートバイアスともに $0V \sim -0.8V$ の範囲で、酸化チタン膜9によりリーク電流の発生を抑制し得ることが確認できた。

【0072】

また、電界効果トランジスタ41では、製造過程で電極形成部25に対してもアルゴンイオンが照射されているが、当該アルゴンイオンが酸化チタン膜9に損傷を与えたり、ダイヤ

10

20

30

40

50

モンド基板 2 まで貫通していたりしていないことが確認できた。

【 0 0 7 3 】

このように、この電界効果トランジスタ41は、第 1 の実施の形態と異なる製造方法で作製したものであるが、電界効果トランジスタ31と同様に動作することも確認できた。

【 0 0 7 4 】

以上の構成において、上述したような製造方法によってソース電極 3 及びドレイン電極 4 を形成しても、これらソース電極 3 及びドレイン電極 4 の表面全体を酸化チタン膜 9 で被覆させることができ、かくして、従来行われてきたソース電極102及びドレイン電極103を絶縁性エポキシ樹脂107で別途覆う作業が不要となり、その分だけ製造時の負担を低減できる。

10

【 0 0 7 5 】

また、この第 2 の実施の形態による製造方法でも、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 自体が自然酸化し、それら表面に自然に酸化チタン膜 9 が形成されることから、均一な膜厚の酸化チタン膜 9 でソース電極 3 及びドレイン電極 4 を被覆でき、従来の電界効果トランジスタ100のようにソース電極102及びドレイン電極103を覆っていた絶縁性エポキシ樹脂107が検出層 7 の表面へ不均一にはみ出す虞もなく、品質の均一化を図ることができる。

【 0 0 7 6 】

また、電界効果トランジスタ41では、ゲート幅 K と電極長 L とを等しく形成できることから、第 1 の実施の形態の電界効果トランジスタ11に比べて、ゲート幅 K を大きくなり、その分だけドレイン電流を大きくでき、かくして第 1 の実施の形態の電界効果トランジスタ11よりも検出の感度を向上できる。

20

【 0 0 7 7 】

( 5 ) 他の実施の形態

なお、本発明は、本実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形実施が可能である。例えば、上述した第 1 の実施の形態においては、微細加工に適した E B リソグラフィー処理によりソース電極 3 及びドレイン電極 4 をチタン膜23から微細に形成する場合について述べたが、本発明はこれに限らず、微細加工に適していないが作業工程が簡易なフォトリソグラフィーにより、ソース電極及びドレイン電極をチタン膜 23 から形成するようにしてもよい。

【 0 0 7 8 】

また、上述した第 1 の実施の形態においては、ダイヤモンド基板 2 を適用した場合について述べたが、本発明はこれに限らず、例えばシリコン等からなる基板と、マイクロ波プラズマ C V D 法により基板上に成膜された多結晶ダイヤモンド薄膜とからなるダイヤモンド基板を適用してもよい。

30

【 0 0 7 9 】

また、上述した第 1 の実施の形態においては、目的のパターンをエッチング処理して、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 をチタン膜23から形成する場合について述べたが、本発明はこれに限らず、リフトオフ（レジストで作ったパターンに金属を蒸着して、レジストを除去後、レジストしなかった部分にだけ金属のパターンが残る手法）により、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 をチタン膜23から形成するようにしてもよい。

40

【 0 0 8 0 】

また、上述した第 1 の実施の形態においては、アミノ終端化された検出層 7 にリンカー分子を固定する場合について述べたが、本発明はこれに限らず、例えば水素終端化層22a 自体を検出層 7 として用いたり、リンカー分子を固定せずにアミノ終端化された検出層 7 自体を用いたりしてもよい。

【 0 0 8 1 】

また、上述した第 1 の実施の形態においては、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 とダイヤモンド基板 2 間でオーミックな接触を得るために、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 とダイヤモンド基板 2 間の界面に炭化チタン層10を形成する場合について述べたが、本発明はこれに限らず、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 とダイヤモンド基板 2 間の界面に炭化

50

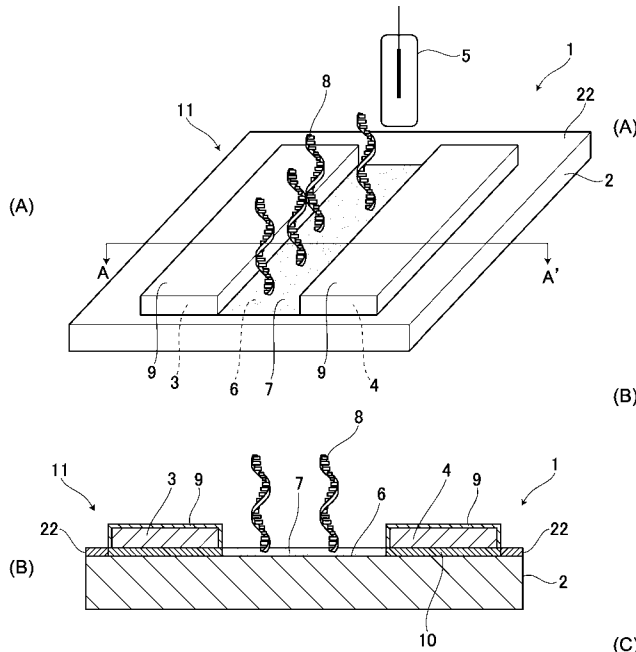
タンタル (TaC)、炭化タングステン (WC) 又は炭化モリブデン (MoC) 等を形成して、ソース電極 3 及びドレイン電極 4 とダイヤモンド基板 2 間でオーミックな接触を得るようにしてもよい。

【符号の説明】

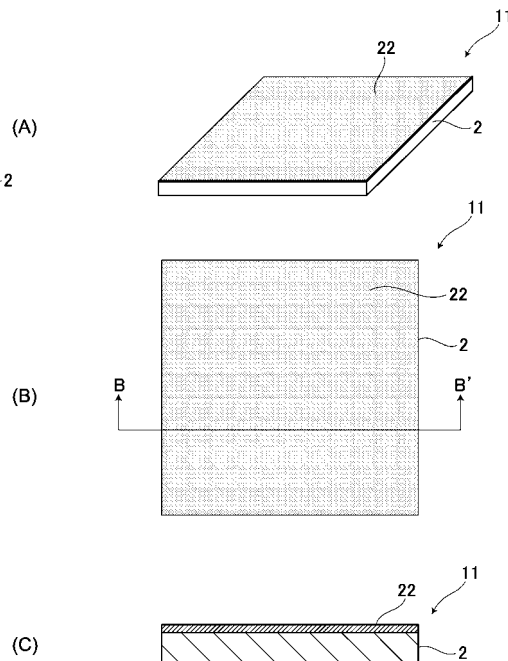
【0082】

- 1 バイオセンサ
- 2 ダイヤモンド基板
- 3,32 ソース電極
- 4,33 ドレイン電極
- 5 参照電極
- 7 検出層
- 8 アプタマー (リンカー分子)
- 9 酸化チタン膜
- 10 炭化チタン層
- 25 電極形成部

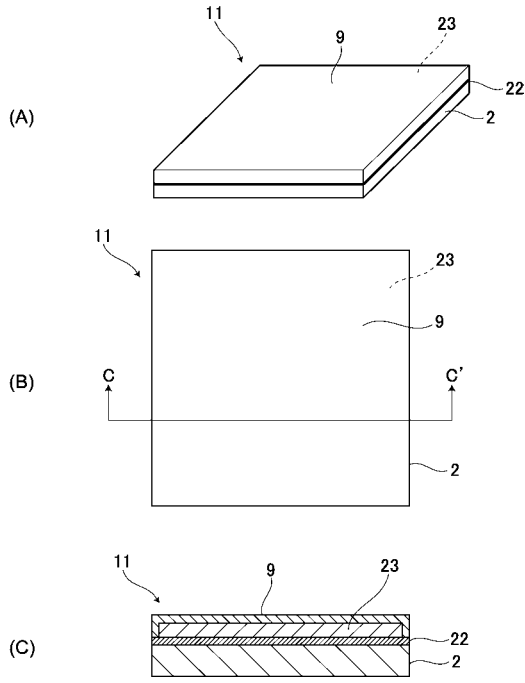
【図1】



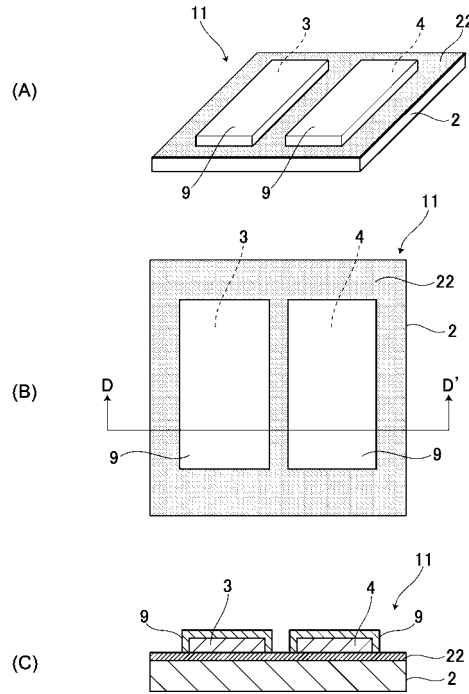
【図2】



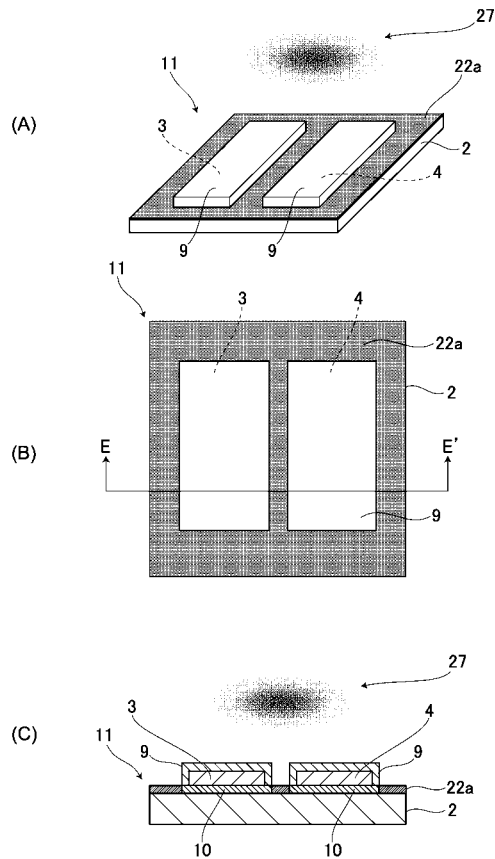
【図3】



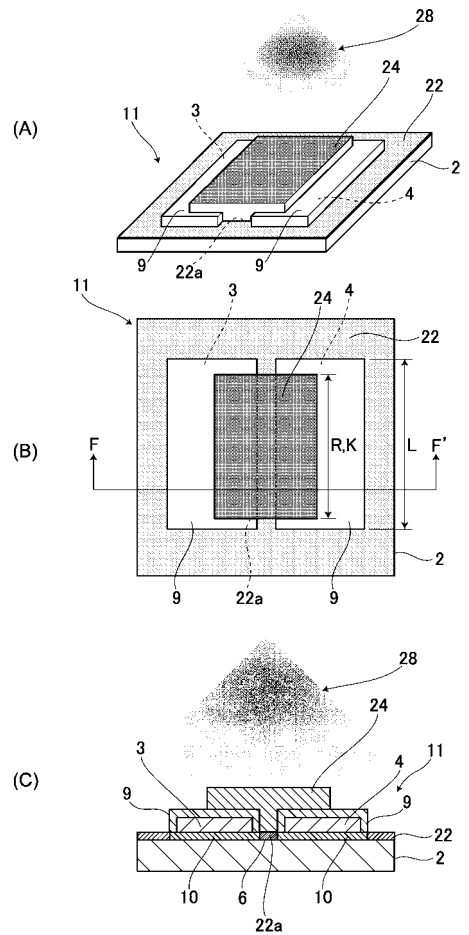
【図4】



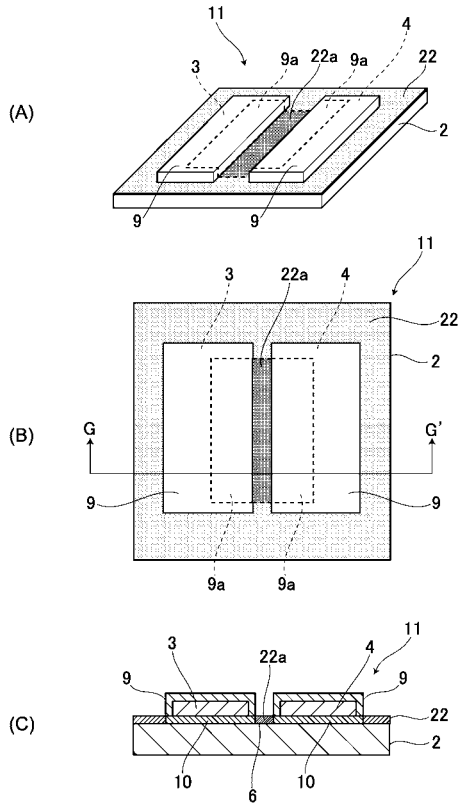
【図5】



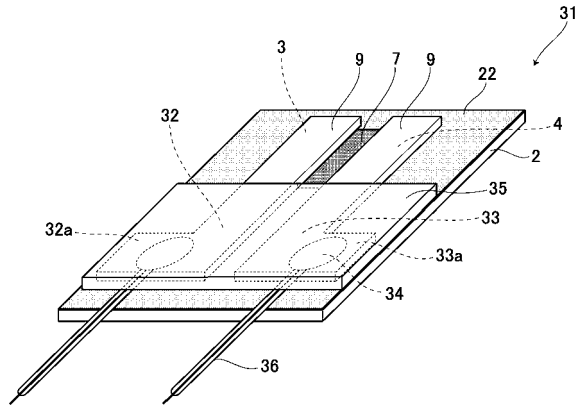
【図6】



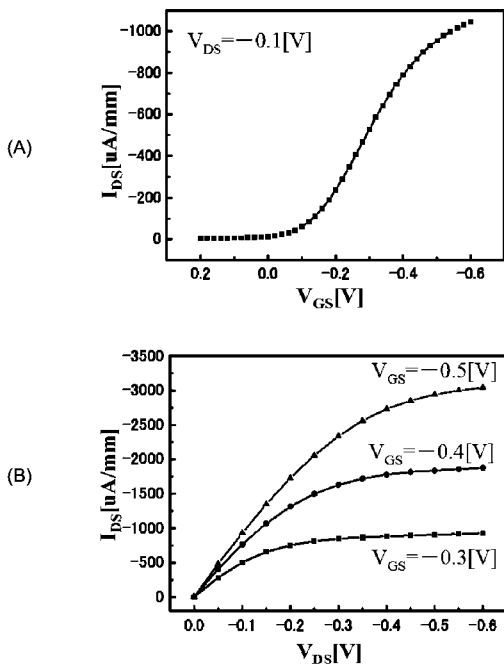
【 図 7 】



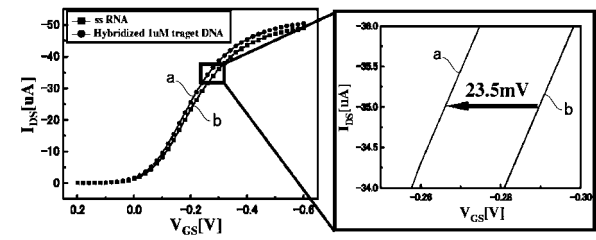
【 図 8 】



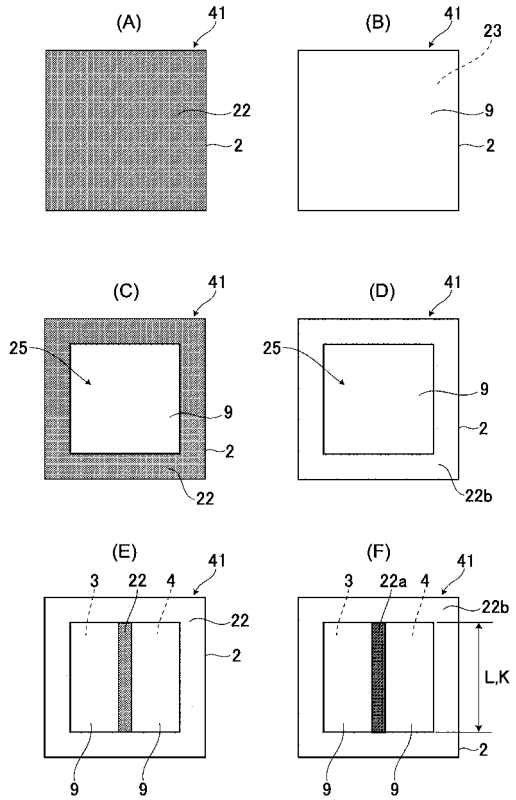
【 図 9 】



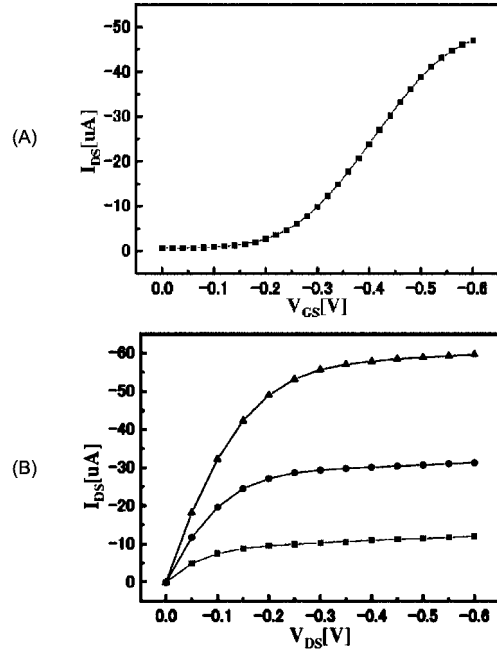
【 図 10 】



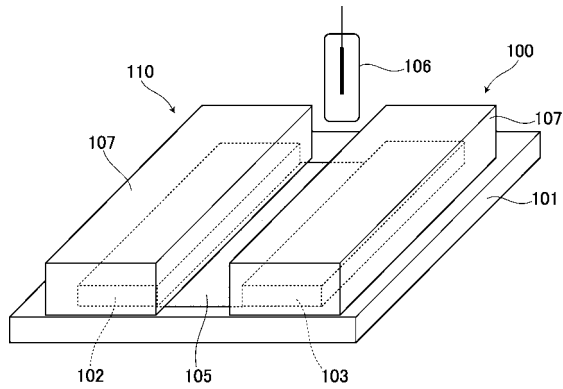
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 川原田 洋  
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
- (72)発明者 田島 慎也  
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内

審査官 黒田 浩一

- (56)参考文献 特開2009 - 2939 ( J P , A )  
特表2009 - 505045 ( J P , A )  
特開2007 - 78373 ( J P , A )  
特開平8 - 148445 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
- |         |                       |
|---------|-----------------------|
| G 0 1 N | 2 7 / 0 0 - 2 7 / 4 9 |
| H 0 1 L | 2 9 / 7 6             |
| H 0 1 L | 2 9 / 7 8             |