

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3313696号
(P3313696)

(45)発行日 平成14年8月12日(2002.8.12)

(24)登録日 平成14年5月31日(2002.5.31)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

G 0 1 N 27/414
27/26

3 7 1

G 0 1 N 27/26
27/30

3 7 1 Z
3 0 1 V

H 0 1 L 29/80

3 0 1 Z

H 0 1 L 29/80

A

請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-85947(P2000-85947)
(22)出願日 平成12年3月27日(2000.3.27)
(65)公開番号 特開2001-272372(P2001-272372A)
(43)公開日 平成13年10月5日(2001.10.5)
審査請求日 平成12年3月27日(2000.3.27)

(73)特許権者 396020800
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(72)発明者 川原田 洋
神奈川県横浜市都築区中川2-9-8-405
(74)代理人 100089635
弁理士 清水 守

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 ダイヤモンドシンポジウム講演要旨
集, 日本, 1999年11月25日, 13 t h,
206, 207

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界効果トランジスタ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソース電極とドレイン電極間にダイヤモンドの水素終端表面が露出したpチャネルと、該pチャネルの露出したダイヤモンドの水素終端表面に接触する液体電解質からなるゲートとを備える電界効果トランジスタであって、ドレイン電流はゲート電圧により制御され、ピンチオフすることを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項2】 ソース電極とドレイン電極間にダイヤモンドの水素終端表面が露出したpチャネルと、該pチャネルの露出したダイヤモンドの水素終端表面に接触する液体電解質からなるゲートとを備える電界効果トランジスタであって、前記pチャネルはノーマリーオフ型であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項3】 ソース電極とドレイン電極間にダイヤモ

ンドの水素終端表面が露出したpチャネルと、該pチャネルの露出したダイヤモンドの水素終端表面に接触する液体電解質からなるゲートとを備える電界効果トランジスタであって、閾値電圧が前記液体電解質のpHにネルンスト応答しない特性を有することを特徴とする電界効果トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体電解質をゲートとして使用し、ダイヤモンドの水素終端表面をチャネルとした電界効果トランジスタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】マイクロ波プラズマCVD法により成膜されたアンドープ水素終端ダイヤモンド薄膜においては、単結晶、多結晶に関わらず、その表面にp型伝導層

ができることが知られている。これまでに、本願発明者等は、この表面導電層を利用してゲート部分に金属、絶縁物を堆積させない電界効果トランジスタ(FET)を作製し、その電解質水溶液中での動作を確認してきた〔北谷謙一他 第46回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、30a-P7-22(1999)pp.628〕。

【0003】また、溶液中のダイヤモンド表面伝導層-電解質界面では電気二重層が形成されていると考えられている〔細見剛他 第13回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集、115(1999)、pp.36〕。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本願発明者等は、イオン感受性FET(ISFET: Ion Sensitive Field Effect Transistor)をトランスデューサとし、酵素を分子認識物質として用いたISFETバイオセンサの開発に取り組み、かかるISFETバイオセンサを、臨床検査、工業計測、環境計測用マイクロセンサとして、将来には体内埋め込みセンサとして方向付けをしている。

【0005】しかし、分子認識物質が機能し、目的の分子を選択しても、ISFET自体が外界からの侵入物質により安定動作せず、そのためISFETバイオセンサは、実用上の問題を有しているのが現状である。その原因は、SiMOSFETで最もデリケートな酸化膜/Si界面でのイオンの存在や界面準位の発生による閾値電圧の大幅な変動にある。センサでは表面の外界への露出は避けられない。つまり、保護膜を使用してもイオンセンサやバイオセンサでは酸化膜/Si界面への異種分子、イオンの侵入がLSIよりも桁違いに多い。その意味で、ISFETバイオセンサの発展には、化学的に強い半導体表面の創製が不可欠である。

【0006】ところで、ダイヤモンドの水素吸着表面(水素終端表面)は真空中700、大気中300まで安定で、液体中でも化学的に不活性で、室温周辺では強酸あるいは強アルカリによる構造変化はない。しかも、この水素終端構造によるダイヤモンド表面近傍にp型伝導層が形成される。

【0007】そして、上記した研究の積み重ねを進展させて、液体電解質をゲートとしたFETの開発を行った。

【0008】本発明は、上記状況に鑑みて、液体電解質をゲートとし、液体電解質の中で安定して動作する電界効果トランジスタを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

〔1〕ソース電極とドレイン電極間にダイヤモンドの水素終端表面が露出したpチャンネルと、このpチャンネルの露出したダイヤモンドの水素終端表面に接触する液体電

解質からなるゲートとを備える電界効果トランジスタであって、ドレイン電流はゲート電圧により制御され、ピンチオフすることを特徴とする。

【0010】〔2〕ソース電極とドレイン電極間にダイヤモンドの水素終端表面が露出したpチャンネルと、このpチャンネルの露出したダイヤモンドの水素終端表面に接触する液体電解質からなるゲートとを備える電界効果トランジスタであって、前記pチャンネルはノーマリーオフ型であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

【0011】〔3〕ソース電極とドレイン電極間にダイヤモンドの水素終端表面が露出したpチャンネルと、このチャンネルの露出したダイヤモンドの水素終端表面に接触する液体電解質からなるゲートとを備える電界効果トランジスタであって、閾値電圧が前記液体電解質のpHに略依存しない特性を有することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0013】図1は本発明の第1実施例を示す液体電解質ゲートダイヤモンドFET(pチャンネルFET)の断面図、図2はその平面図である。

【0014】これらの図において、1は基板としての多結晶ダイヤモンド、2はチャンネル(多結晶ダイヤモンド終端表面:p型表面伝導層)、3はソース電極(Au電極)、4はゲート(液体電解質:例えばKOH水溶液)、5はゲート電極、6はドレイン電極(Au電極)、7は保護膜、8は液槽(絶縁体)である。

【0015】ドレイン電流はゲート電圧により制御され、完全にピンチオフできる。閾値電圧は、液体電解質のpH1-14の変化に対し、 ± 0.2 V範囲内であり、ネルンスト応答せず、pH依存性がほとんどないといえる。FETの動作電圧範囲は、ダイヤモンドを電気化学的電極とした場合の電位窓の範囲に対応するダイヤモンドの単結晶又は多結晶であり、表面は水素原子により被覆されている。

【0016】この液体電解質ゲートダイヤモンドFETの製造方法を説明する。

【0017】図3は本発明の第1実施例を示す液体電解質ゲートダイヤモンドFETの製造工程図であり、図3〔A〕はその上面工程図、図3〔B〕はその断面工程図である。

【0018】全面に金属を蒸着し、ゲート部分を後からフォトリソグラフィでアケル。金属にはダイヤモンド薄膜とオーミック接触を形成する金を使用し、これがパッドとなり、ソース・ドレイン電極になる。因みに、ゲート長は1mmとした。

【0019】以下、第1の製造工程について図3を参照しながら詳細に述べる。

【0020】(1)成膜した試料(多結晶ダイヤモンド終端表面)11の全面にAu13を蒸着し、全面にフォ

レジストAZを塗布する。塗布条件はスピナーを1500rpm回転で5秒、5000rpm回転で15秒とした。次に、試料の中央部分にAu13が残るようにマスクをし、光露光し現像する。ここで、試料11表面にはp型表面伝導層12が形成される。そして、レジストで保護された部分以外のAu13をヨウ化カリウムでエッチングし、剥がす。その後、レジストを落とし、露出したダイヤモンド水素終端面に、中電流イオン装置でArイオン14を注入し、p型表面伝導層12を破壊して素子分離領域15を形成する。これは外周から電流が漏れないようにするためである。なお、ドーズ量は $2 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ である〔図3〔A〕及び図3〔B〕の(a)参照〕。

【0021】(2)再び、全面にフォトリソを塗布し、ゲート部分のAu13が露出するようにマスク16をし、光露光して現像する〔図3〔A〕及び図3〔B〕の(b)参照〕。

【0022】(3)次に、露出した部分のAu13をヨウ化カリウムでエッチング除去した〔図3〔A〕及び図3〔B〕の(c)参照〕後、マスク16を落とす。ここで、ソース電極13Aとドレイン電極13Bが形成される。

【0023】(4)次に、基板をプレパレートに接着し配線17を施し、防水処理を施すためにエポキシ樹脂(保護層)18を塗布する〔図3〔A〕及び図3〔B〕の(d)参照〕。

【0024】(5)最後に、その露出したゲート部分をアルカリ水溶液である液体電解質19で満たし、ゲート電極20を形成する。なお、18Aは絶縁体からなる液槽である。

【0025】図4は本発明の第2実施例を示す液体電解質ゲートダイヤモンドFETの製造工程図であり、図4〔A〕はその上面工程図、図4〔B〕はその断面工程図である。

【0026】上記した第1実施例の製造工程では、レジストを2回塗布するという煩雑さがあり時間がかかるので、これを簡便にするために、この第2実施例の製造工程では、金属マスクを作製し、ゲート部分をエッチングする必要が無いようにした。金属マスクにはモリブデン板を利用し、はじめからソース・ドレイン部分だけが形成できるようにした。それに伴い、ゲート長1mmから0.5mmに縮めるようにした。

【0027】以下、第2の製造工程について図4を参照しながら詳細に述べる。

【0028】(1)まず、金属マスク(図示なし)を利用して、試料(多結晶ダイヤモンド終端面)21上にソース電極23Aとドレイン電極23BからなるAuを蒸着する〔図4〔A〕及び図4〔B〕の(a)参照〕。22はp型表面伝導層である。

【0029】(2)次に、ゲート部分にレジスト24

(OEBR2000)を塗布する〔図4〔A〕及び図4〔B〕の(b)参照〕。

【0030】(3)次に、中電流イオン装置を用い、Arイオン25でゲート部分、および金属部分以外のp型表面伝導層22を破壊して素子分離領域26を形成する。なお、ドーズ量は $2 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ である〔図4〔A〕及び図4〔B〕の(c)参照〕。

【0031】(4)次に、レジスト24を除去し、基板をプレパレートに接着し配線27を施し、防水処理を施すためにエポキシ樹脂(保護層)28を塗布する〔図4〔A〕及び図4〔B〕の(d)参照〕。

【0032】(5)最後に、その露出したゲート部分をアルカリ水溶液である液体電解質29で満たし、ゲート電極30を形成する〔図4〔A〕及び図4〔B〕の(e)参照〕。なお、28Aは絶縁体からなる液槽である。

【0033】この実施例は、第1の製造方法に比して、工程の大幅な単純化を図り、半分の時間でFETを製造することができた。

【0034】図5~図7は本発明の第2実施例により製造された液体電解質ゲートダイヤモンドFETの静特性図である。

【0035】上記したように、露出したゲート部分をアルカリ水溶液(KOH水溶液)で満たし、ダイヤモンドFETを動作させて、図5~図7に示すような静特性を得た。

【0036】図5はKOH水溶液pH11、図6はKOH水溶液pH9、図7はKOH水溶液pH8のそれぞれの場合の測定結果を示す図である。

【0037】これらの図においても、ゲートバイアスによるドレイン電流の制御が行われており、確かにFET動作していることが確認できる。そして、このFETがノーマリーオフモードで動作しており、ゲートバイアスの絶対値が小さい領域では、ドレイン電流値は微小で、ゲートバイアスの絶対値の増加と、ドレイン電流の絶対値の増加が逆転しているところが見受けられる。この領域では、FETがオフモードになっていると考えられる。また、静特性がピンチオフしていることが確認できる。

【0038】上記したように、電位窓内でゲートバイアス及びソース・ドレイン間の電圧を変化させたところ完全にピンチオフし、飽和が明瞭な静特性が得られた。また、閾値電圧はKOH、pH8で-0.2V前後で一定で、ノーマリーオフ型であることが確認できた。

【0039】次に、本発明の液体電解質ゲートダイヤモンドFETの閾値電圧の測定と液体電解質のpH依存性について見ることにする。

【0040】図8はpH11KOH水溶液における $V_g - I_{ds}$ 特性とその対数表示を示す図、図9はpH8KOH水溶液における $V_g - I_{ds}$ 特性とその対数表示を

示す図であり、図8においては閾値電圧が -0.12 V、図9においては閾値電圧が -0.16 Vであり、これはダイヤモンドFETとしては非常に低い値である。また、様々な試料、pHで同様の測定を行い、閾値電圧を算出したところ、図10のような特性が得られた。なお、図10においては、各試料(NIS03、NIS04、NIS05)における閾値電圧とpHの関係を示している。

【0041】図8に示す、 $\log |I_{ds}| - V_{gs}$ 特性より、FETのオン-オフ状態の電流比は4桁弱であることがわかった。これは使用した多結晶ダイヤモンドが凹凸があり、成長後の平坦化を行っていない状態であることを考えると、非常に高い値である。

【0042】さらに、電流比を上げることにより、多結晶ダイヤモンドが低消費電力型FETとして応用できることを示している。

【0043】また、水素終端ダイヤモンド表面は化学的に安定であり、電位窓の広い電気化学的電極として、二次電池やバイオセンサの一部として注目されている。

【0044】本発明により、FETが液体電解質の中で安定に動作し、pH依存性がないチャンネル上でのイオン選択性官能基の表面修飾により、より高感度なバイオセンサが期待できる。

【0045】更に、液体電解質としては、KOH水溶液を示しているが、これに限定するものではなく、これ以外に、しゅう酸塩(pH1.68)、フタル酸塩(pH4)、中性りん酸塩(pH7)、ほう酸塩(pH9.18)、炭酸塩(pH10.01)の各標準液でFET特性を観測している。

【0046】また、上記実施例では、液槽(絶縁体)を示しているが、必ずしもFET各素子毎に必要なものではない。図3や図4の(d)工程で得られる素子の複数個に共通に液体電解質を満たすようにし、適当な位置に共通ゲート電極を配置するようにしてもよい。

【0047】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0048】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。

【0049】(A)液体電解質をゲートとし、液体電解質の中で安定に動作し、pH依存性がないチャンネル上でのイオン選択性官能基の表面修飾により、より高感度な液体電解質ゲートダイヤモンドFETを得ることができる。

【0050】(B)閾値電圧のpH依存性が殆どないことを利用して、イオン官能FET測定回路における基準電位を決定する参照用FETとして利用することができる。

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す液体電解質ゲートダイヤモンドFET(pチャンネルFET)の断面図である。

【図2】本発明の実施例を示す液体電解質ゲートダイヤモンドFET(pチャンネルFET)の平面図である。

【図3】本発明の第1実施例を示す液体電解質ゲートダイヤモンドFETの製造工程図である。

【図4】本発明の第2実施例を示す液体電解質ゲートダイヤモンドFETの製造工程図である。

【図5】本発明の第2実施例により製造された液体電解質(KOH水溶液pH11)ゲートダイヤモンドFETの静特性図である。

【図6】本発明の第2実施例により製造された液体電解質(KOH水溶液pH9)ゲートダイヤモンドFETの静特性図である。

【図7】本発明の第2実施例により製造された液体電解質(KOH水溶液pH8)ゲートダイヤモンドFETの静特性図である。

【図8】本発明の液体電解質ゲートダイヤモンドFETのpH11KOH水溶液におけるFET $V_{gs} - I_{ds}$ 特性とその対数表示を示す図である。

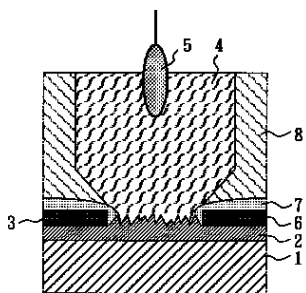
【図9】本発明の液体電解質ゲートダイヤモンドFETのpH8KOH水溶液におけるFET $V_{gs} - I_{ds}$ 特性とその対数表示を示す図である。

【図10】本発明の液体電解質ゲートダイヤモンドFETの各試料における閾値電圧とpHの関係を示す図である。

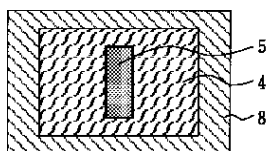
【符号の説明】

- 1 多結晶ダイヤモンド
- 2 チャンネル(多結晶ダイヤモンド終端表面:p型表面伝導層)
- 3, 13A, 23A ソース電極(Au電極)
- 4 ゲート(液体電解質:例えばKOH水溶液)
- 5, 20, 30 ゲート電極
- 6, 13B, 23B ドレイン電極(Au電極)
- 7 保護膜
- 8, 18A, 28A 液槽(絶縁体)
- 11, 21 成膜した試料(多結晶ダイヤモンド終端表面)
- 12, 22 p型表面伝導層
- 13 Au
- 14, 25 Arイオン
- 15, 26 素子分離領域
- 16 マスク
- 17, 27 配線
- 18, 28 エポキシ樹脂(保護層)
- 19, 29 液体電解質
- 24 レジスト

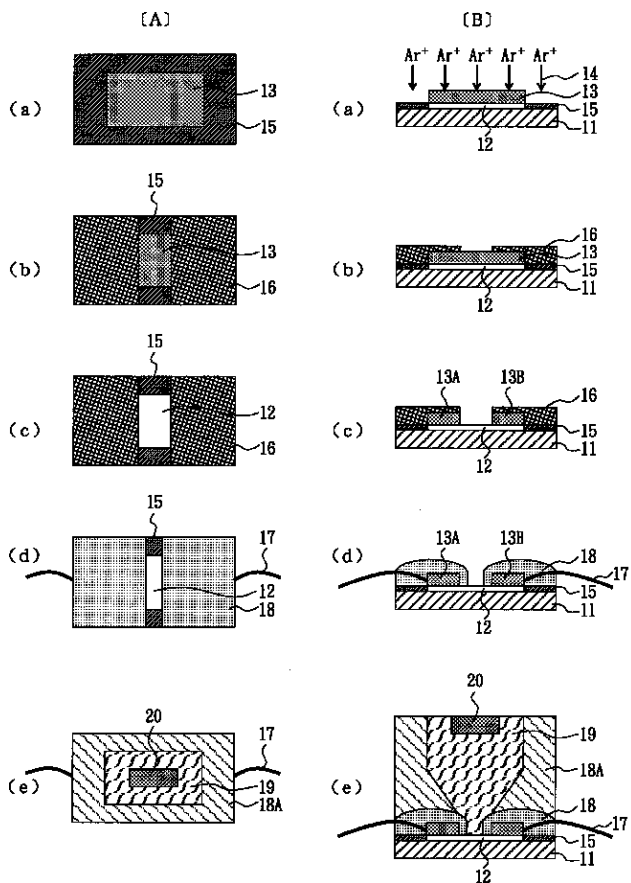
【図1】



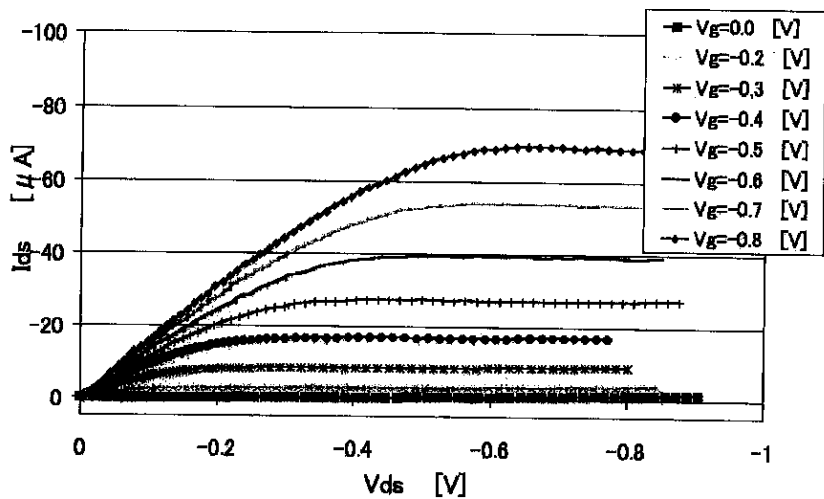
【図2】



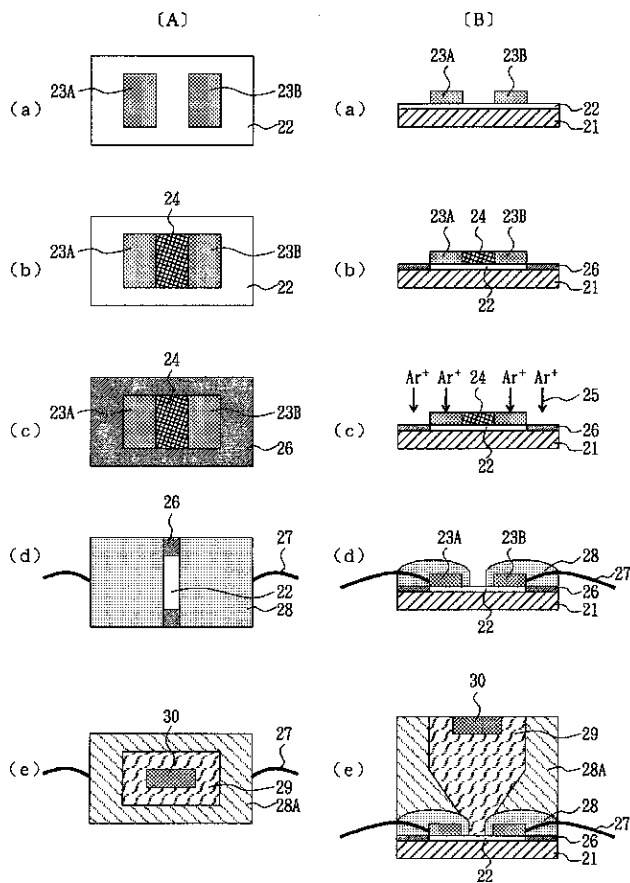
【図3】



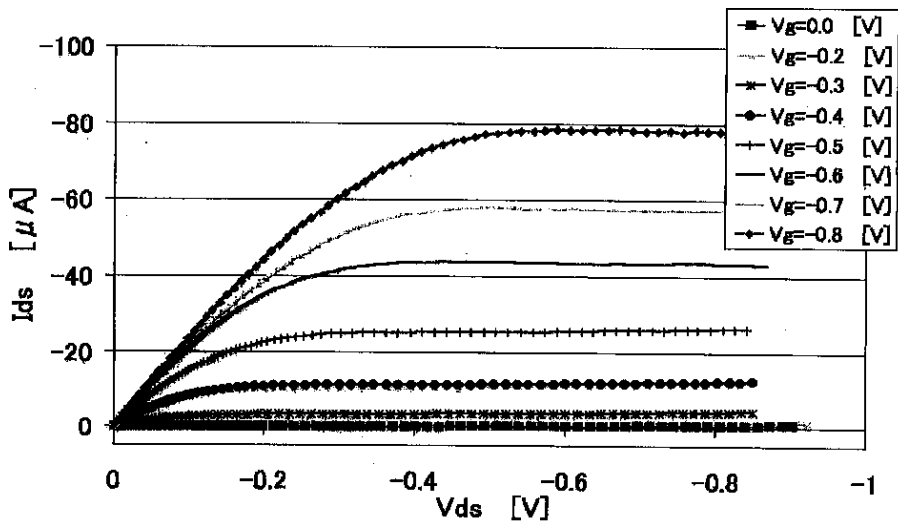
【図5】



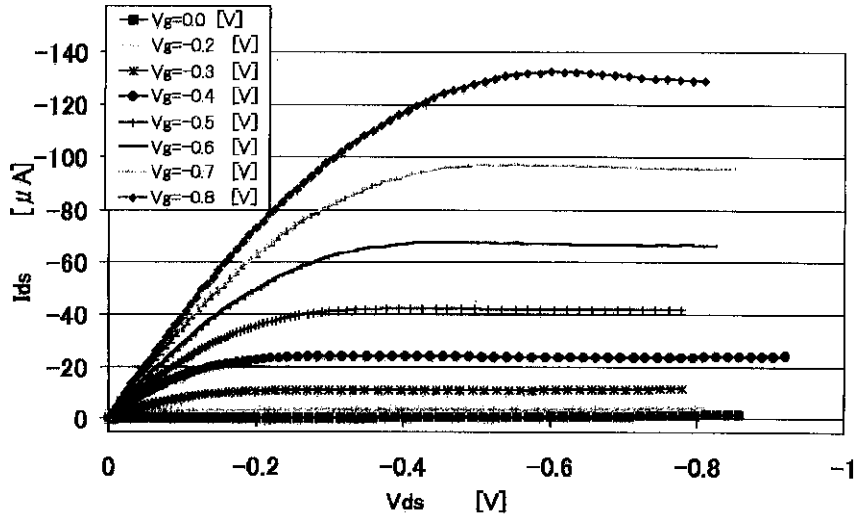
【図4】



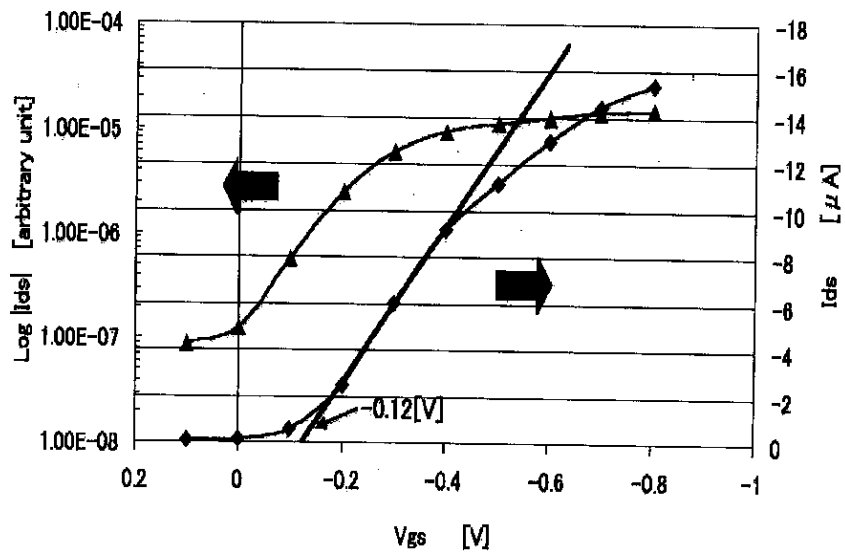
【図6】



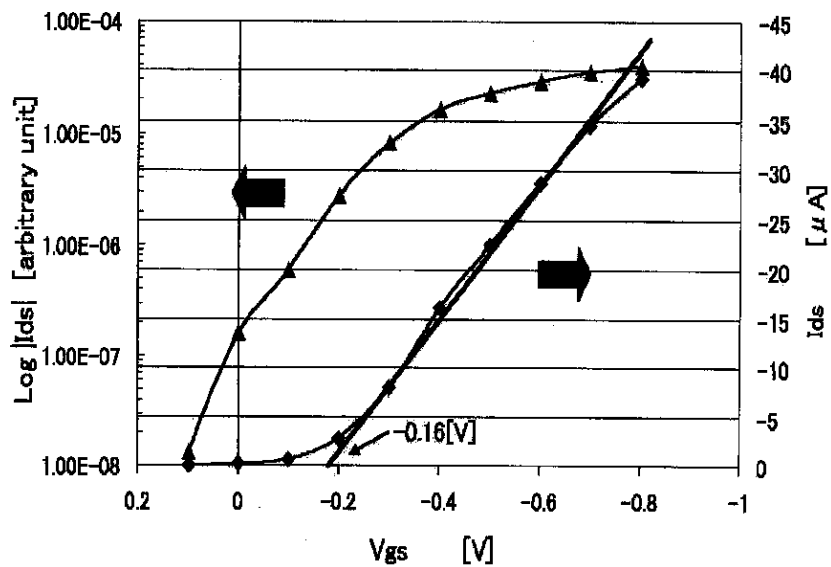
【図7】



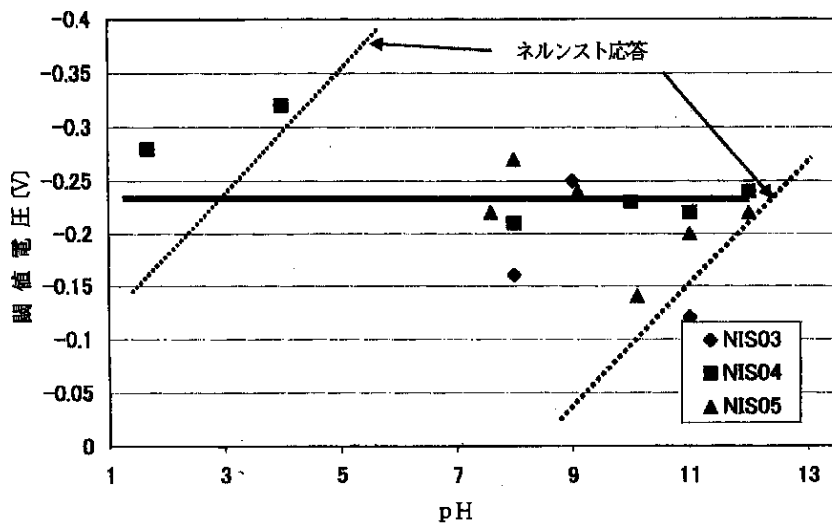
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)

G01N 27/414

G01N 27/26 371

JICSTファイル(JOIS)