

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3390756号

(P 3 3 9 0 7 5 6)

(45)発行日 平成15年 3月31日(2003.3.31)

(24)登録日 平成15年 1月17日(2003.1.17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

G01N 27/414

G01N 27/30

301

V

27/416

27/46

351

K

H01L 29/80

H01L 29/80

Z

請求項の数11 (全6頁)

(21)出願番号 特願2001 - 88314(P 2001 - 88314)

(22)出願日 平成13年 3月26日(2001.3.26)

(65)公開番号 特開2002 - 286692(P 2002 - 286692 A)

(43)公開日 平成14年10月 3日(2002.10.3)

審査請求日 平成13年 3月27日(2001.3.27)

(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 宮澤 浩

(56)参考文献 アンドープ水素終端ダイヤモンドを用いた I S F E T の特性評価, 電気化学会第68回大会講演要旨集, 日本, 2001年 3月25日, 323

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電界効果トランジスタ

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 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チャンネルと、 (b) 該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負イオンを含む p H 1 - p H 1 4 の溶液からなるゲートとを備え、 (c) 前記 p H 1 - p H 1 4 の溶液の負イオンの濃度を検出することを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項 2】 請求項 1 記載の電界効果トランジスタにおいて、前記 p H 1 - p H 1 4 の溶液の C l イオンの濃度に対して閾値電圧の変化を検出することを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項 3】 請求項 2 記載の電界効果トランジスタにおいて、前記溶液は、 K C l であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

2

【請求項 4】 請求項 2 記載の電界効果トランジスタにおいて、前記溶液は、 H C l であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項 5】 請求項 2 記載の電界効果トランジスタにおいて、前記溶液は、 N a C l であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項 6】 請求項 1 記載の電界効果トランジスタにおいて、前記チャンネルは p チャンネルであることを特徴とする電界効果トランジスタ。

10 【請求項 7】 請求項 6 記載の電界効果トランジスタにおいて、前記 p チャンネルは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 8】 請求項 1 記載の電界効果トランジスタにおいて、前記ダイヤモンドは、アンドープ水素終端単結晶又は多結晶ダイヤモンド薄膜からなることを特徴とす

る電界効果トランジスタ。

【請求項 9】 請求項 1 記載の電界効果トランジスタにおいて、前記ダイヤモンドの水素終端表面は広い電位窓を有し、該電位窓の範囲で正確な動作を行うことを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項 10】 請求項 1 記載の電界効果トランジスタにおいて、閾値電圧が前記液体電解質の pH に依存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。

【請求項 11】 請求項 1 記載の電界効果トランジスタにおいて、閾値電圧が環境に影響され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ン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】従来、このような分野の技術としては、以下に記載されるものがある。

【0003】(1) H. Kawarada, Surface Science Reports 26 (1996) 205

(2) G. W. Swain, Advanced Materials, 6, (1994) 388

(3) 藤嶋 昭; 化学と工業 51, (1998) 207
ISFET (イオン感応性電界効果トランジスタ) はその集積化、微細化のメリットから盛んに研究が進められ、すでに Si を用いたものは市販されている。ダイヤモンドは物理的・化学的に安定であることから、将来は生

体適合型バイオセンサとして期待されている。
【0004】ボロンドープされたダイヤモンドは、p 型の半導体的伝導性を示す。表面を水素で終端されたアンドープのダイヤモンドも表面に p 型の伝導層を有する。この水素終端表面伝導層は室温においても高い表面キャリア密度を示し ($10^{13} / \text{cm}^2$)、温度依存性をほとんど示さない。さらに、ほとんどのキャリアは表面からの浅い領域に存在する ($\sim 10 \text{ nm}$)。このような構造は FET の動作に有利であるため、本願発明者らはアンドープで水素終端処理を施したダイヤモンドを用い ISFET の研究を行っている。

【0005】また、水素終端構造はダイヤモンドの合成にマイクロ波プラズマ CVD 法により as grown で得られるため、ボロンドープよりも容易に p 型の半導体的伝導性を得ることができる。ボロンドープのダイヤモンド電極は広い電位窓を持ち、溶存酸素の影響が少なく、バックグラウンド電流が微小なことであるとの特徴から、電極の研究は広い範囲で進歩している。本願発明者らはアンドープ水素終端ダイヤモンドがボロンドープと同様に広い電位窓を持つことをすでに確認しており、

これを用いてダイヤモンド ISFET の開発を世界ではじめて行った。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】さらに、本願発明者らは研究をすすめた結果、ゲートとしての液体電解質の HCl、KCl 等の水溶液中において、HCl、KCl の濃度が増加するに従い FET のドレイン電流の増加が見られたことから、溶液の負イオン、特に、Cl⁻ イオンに高感度で感応することができる電界効果トランジスタを提供することを目的とする。

【0007】

【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) 電界効果トランジスタにおいて、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負イオンを含む pH 1 - pH 14 の溶液からなるゲートとを備え、前記 pH 1 - pH 14 の溶液の負イオンの濃度を検出することを特徴とする。

20 【0008】(2) 上記(1)記載の電界効果トランジスタにおいて、前記 pH 1 - pH 14 の溶液の Cl⁻ イオンの濃度に対して閾値電圧の変化を検出することを特徴とする。

【0009】(3) 上記(2)記載の電界効果トランジスタにおいて、前記溶液は、KCl であることを特徴とする。

【0010】(4) 上記(2)記載の電界効果トランジスタにおいて、前記溶液は、HCl であることを特徴とする。

30 【0011】(5) 上記(2)記載の電界効果トランジスタにおいて、前記溶液は、NaCl であることを特徴とする。

【0012】(6) 上記(1)記載の電界効果トランジスタにおいて、前記チャンネルは p チャンネルであることを特徴とする。

【0013】(7) 上記(6)記載の電界効果トランジスタにおいて、前記 p チャンネルはピンチオフすることを特徴とする。

40 【0014】(8) 上記(1)記載の電界効果トランジスタにおいて、前記ダイヤモンドは、アンドープ水素終端単結晶又は多結晶ダイヤモンド薄膜からなることを特徴とする。

【0015】(9) 上記(1)記載の電界効果トランジスタにおいて、前記ダイヤモンドの水素終端表面は広い電位窓を有し、この電位窓の範囲で正確な動作を行うことを特徴とする。

【0016】(10) 上記(1)記載の電界効果トランジスタにおいて、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。

50 【0017】(11) 上記(1)記載の電界効果トラン

ジスタにおいて、閾値電圧が環境に影響されない特性を有することを特徴とする。

【 0 0 1 8 】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ーの一部として注目されている。本発明によれば、電界効果トランジスタが溶液の中の塩素等の負イオンに対する高感度イオンセンサーとして期待される。

【 0 0 1 9 】

【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。

【 0 0 2 0 】図 1 は本発明にかかる液体電解質ゲートダイヤモンド F E T (p チャネル F E T) の断面図、図 2 はその平面図である。

【 0 0 2 1 】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 (A u 電極)、4 はゲート (液体電解質 : 例えば K C l 水溶液)、5 はゲート電極、6 はドレイン電極 (A u 電極)、7 は保護膜、8 は液槽 (絶縁体) である。

【 0 0 2 2 】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 p H 1 - 1 4 の変化に対し、 $\pm 0 . 2$ V 範囲内であり、ネルンスト応答せず、p H 依存性がほとんどないといえる。F E T 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。

【 0 0 2 3 】以下、その液体電解質ゲートダイヤモンド F E T (p チャネル F E T) について詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】マイクロ波プラズマ C V D 法により、S i 基板上に多結晶ダイヤモンドを成膜した。まず、S i 基板にダイヤモンドパウダーで超音波処理を施し、水素をキャリアガスとしてメタン濃度 1 % (総流量 2 0 0 s c c m) で 2 0 時間成膜を行った。成膜されたダイヤモンドは大気中で安定な p 型の伝導性を示す。この膜の電気的特性を評価するためにホール効果測定を行った。続いて、電気化学的特性を評価するためにサイクリックボルタンメトリー (C V) 測定を行った。参照電極は A g / A g C l 電極を用い、対極に P t 線を螺旋状にしたものを利用した。電極面積は $1 . 1 5 \text{ cm}^2$ である。

【 0 0 2 5 】F E T の構造図は、図 1 と同様である。金属マスクを用いソース・ドレイン電極を A u で真空蒸着により形成させる。ゲートおよび金属電極部分を除いた領域を Ar^+ イオン照射により素子分離し、チャンネル部分以外をエポキシで保護し、完成する。こうして作製された F E T はチャンネルが剥き出しになっており、絶縁膜や特別な感応膜は堆積させない。この F E T を、電解質水溶液に直接浸けて、ソース接地回路を用いて静特性を測定する。 $I_{ds} - V_{ds}$ 特性は参照電極 (V_{gs}) の電位を

一定にし、 V_{ds} を変化させて I_{ds} を計測する。 $I_{ds} - V_{gs}$ 特性は V_{ds} を一定にし、 V_{gs} を変化させ I_{ds} を計測する。得られたデータから F E T の閾値電圧を求め、p H などの依存性を調査した。

【 0 0 2 6 】以下、その結果について説明する。

【 0 0 2 7 】 (1) 電気的特性

ホール効果測定を行った結果、シート抵抗は $1 0 \sim 2 0 \text{ k}$ 、シートキャリア密度は $5 \times 1 0^{13} / \text{cm}^2$ であり、p 型伝導性を示す。移動度は $1 0 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 程度である。これによりアンドープでも表面に十分な伝導性を有していることが分かる。

【 0 0 2 8 】 (2) C V 測定

$0 . 1 \text{ M}$ (p H 1 2 . 6) の K O H 溶液中での C V 測定結果を図 3 に示す。

【 0 0 2 9 】これより水素発生電位は $- 1 . 8 \text{ V}$ 、酸素発生電位は $+ 0 . 9 \text{ V}$ で、その電位窓は約 $2 . 7 \text{ V}$ である。この結果からアンドープダイヤモンドでも十分な電位窓が得られているのが分かる。また、窒素ガスによるバブリングを行って再度測定した結果、溶存酸素の影響が少ないことが分かり、ポロンドープダイヤモンドと同様の結果が得られていることが分かる。作製した F E T のバイアスポイントは、ゲート絶縁膜を介していないため、ゲート漏れ電流を抑えるために、この電位窓内の電位に設定しなければならない。従って、電位窓が広いほど F E T 動作には有利であるといえる。

【 0 0 3 0 】 (3) F E T 特性

作製した素子の F E T 動作を確認するため $I_{ds} - V_{ds}$ 測定を行ったところ、チャンネルの完全なピンチオフを確認した。

【 0 0 3 1 】図 4 は H C l 溶液 p H 1 での静特性を示す図である。水素終端したダイヤモンドは表面の未結合手が水素で終端されているために表面準位密度が小さく、溶液に印加した電位によって表面伝導層のキャリアをコントロールすることができた考えられる。

【 0 0 3 2 】また、K O H 水溶液で p H をパラメータとして $I_{ds} - V_{gs}$ 特性を測定したところ、図 5 に示すような測定結果が得られた。

【 0 0 3 3 】これより F E T の閾値電圧は p H 8 - p H 1 2 で $0 . 2 \text{ V}$ のほぼ一定値を示している。閾値電圧はドレイン電流が $1 \mu \text{ A}$ のゲート電圧とした。

【 0 0 3 4 】次に、酸性領域での閾値電圧を調査するため H C l 溶液で測定を行った。

【 0 0 3 5 】 $I_{ds} - V_{ds}$ 測定から同様に F E T 動作を確認し、 $I_{ds} - V_{gs}$ 特性から閾値電圧を測定したところ、p H の上昇に伴い閾値電圧は絶対値が増加する方向にシフトしていることが確認できた。これは、H C l 溶液が水素イオンのみならず塩素イオンを含むため、ダイヤモンド表面がこの塩素イオンを感知していることによるものと考えられる。そこで、K C l 溶液で濃度をパラメータとして測定を行った結果が図 6 である。

【 0 0 3 6 】 図 6 より、K C l 溶液ではモル濃度の減少に伴って閾値電圧は絶対値が増加する方向にシフトしていることが確認できる。H C l 溶液の結果からも K C l 溶液の結果 (図 6) から C l⁻ イオン濃度の減少に伴って、閾値電圧の絶対値が増加していることが確認できる。これは H⁺ (O H⁻) イオンよりも C l⁻ がダイヤモンド表面に選択的に吸着し、ダイヤモンド内の正孔を引き寄せているか、もしくは C l⁻ イオンが直接ダイヤモンド表面の伝導性に対して、何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

【 0 0 3 7 】 以上の結果より、アンドープ水素終端ダイヤモンド表面を利用した I S F E T は pH の変化には影響を受けないが、C l⁻ イオンに対しては依存性があることが確認でき、C l⁻ 感応性 F E T として有望であることがわかる。

【 0 0 3 8 】 なお、N a C l 溶液においても、同様の作用効果を奏することができる。

【 0 0 3 9 】 また、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。

【 0 0 4 0 】

【 発明の効果 】 以上、詳細に説明したように、本発明によれば、電界効果トランジスタが pH 1 - pH 1 4 溶液中の中の塩素等の負イオンに対する高感度イオンセンサーとしてその実用的効果は著大である。特に、K C l、N

a C l、H C l の C l⁻ の高感度イオンセンサーとして期待される。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明にかかる液体電解質ゲートダイヤモンド F E T (p チャンネル F E T) の断面図である。

【 図 2 】 本発明にかかる液体電解質ゲートダイヤモンド F E T (p チャンネル F E T) の平面図である。

【 図 3 】 0 . 1 M (pH 1 2 . 6) の K O H 溶液中での C V 測定結果を示す図である。

10 【 図 4 】 H C l 溶液 pH 1 での静特性を示す図である。

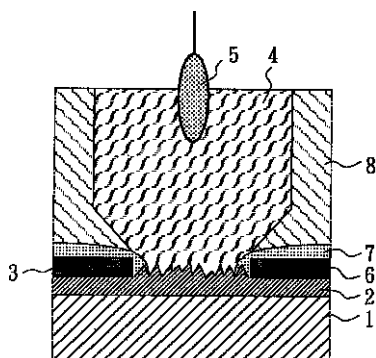
【 図 5 】 K O H 水溶液で pH をパラメータとした I_ds - V_{gs} 特性の測定結果を示す図である。

【 図 6 】 本発明にかかる液体電解質ゲートダイヤモンド F E T (p チャンネル F E T) の K C l 溶液で濃度をパラメータとして測定を行った結果を示す図である。

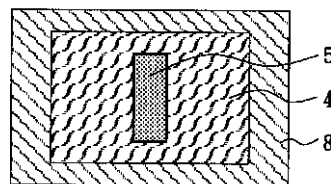
【 符号の説明 】

- 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)
- 20 3 ソース電極 (A u 電極)
- 4 ゲート (液体電解質 : 例えば K C l 水溶液)
- 5 ゲート電極
- 6 ドレイン電極 (A u 電極)
- 7 保護膜
- 8 液槽 (絶縁体)

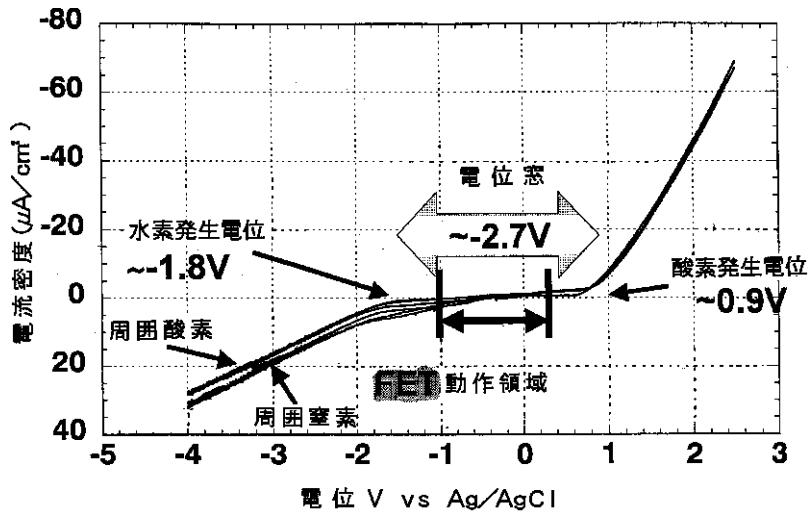
【 図 1 】



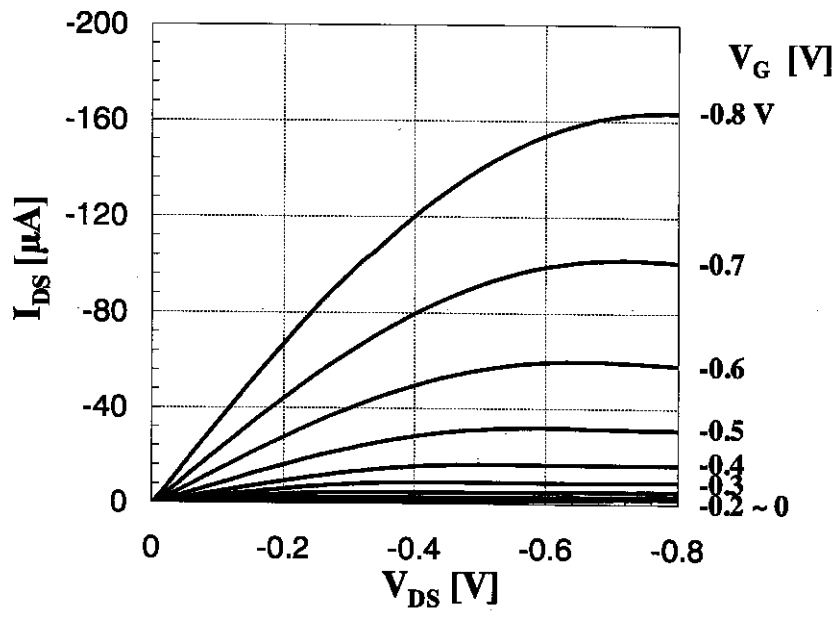
【 図 2 】



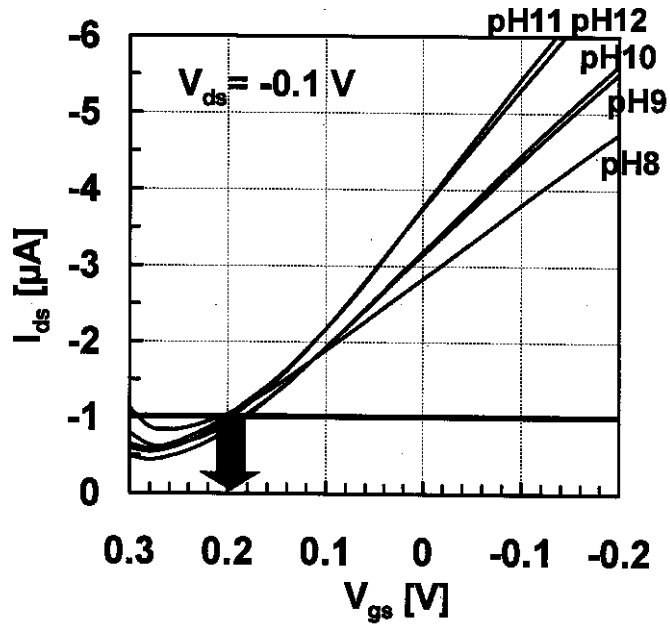
【图3】



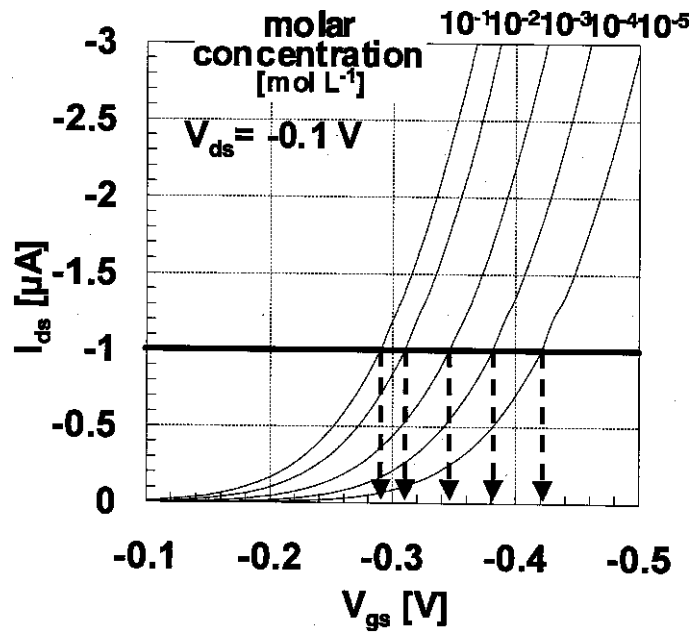
【图4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

G01N 27/414

G01N 27/416