

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月14日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2012

課題番号：21686028

 研究課題名（和文） 半導体多孔質構造を利用した機能的ナノ界面の
高密度形成と高感度化学センシング技術

 研究課題名（英文） High-density formation of functionalized nano-interfaces based on
semiconductor porous structures for high-sensitive
chemical-sensing technology

研究代表者

佐藤 威友 (SATO TAKETOMO)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授

研究者番号：50343009

研究成果の概要（和文）：

ゲート検出部に多孔質構造を持つ新しいイオン感応性電界効果トランジスタ（ISFET）を提案し、その作製手法を確立するとともに素子の基本特性を明らかにした。電気化学的条件の制御により、基板垂直方向に直線的な孔の形成に成功した。また、構造表面に形成される形状の不規則的な乱れ層を完全に除去することにより、金属微粒子や有機分子による孔壁表面の機能化に成功した。さらに、試作した多孔質ゲート型 ISFET はプレーナ型素子と比べて電流変化率が大きく、化学物質の高感度検出に有望であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

We proposed a novel ion-sensitive field-effect transistor (ISFET) having a porous-gate structure and established necessary basic technologies. The straight pores were successfully formed vertically on the substrate by the optimized electrochemical conditions. The functionalization of the pore surface was achieved by the deposition of the metal particles and organic molecules after the complete removal of the irregular top layer from the porous structures. Our proposed ISFETs with porous structures demonstrated good performance with a large current signal in the electrolyte, showing promise for high-sensitive chemical sensors.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2010年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2011年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2012年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
総計	19,900,000	5,970,000	25,870,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：半導体ナノ構造、多孔質構造、機能修飾、化学センサ、電気化学

1. 研究開始当初の背景

化学物質の量や生態活動の様子を検知する化学センサやバイオセンサは、大気中の NO_x や CO_2 濃度、溶液中のイオン濃度やpH値、血糖値やウィルスの検出など、環境保全分野や医療分野において広く利用されている。これらの化学/バイオセンサには、微量の物質を高速に検知するための高感度化や、屋外や災害現場などでの利用を想定した小型・低消費電力化、また同時に複数の物質を検知するための集積化などが求められており、素子構造と構成材料の両面から高性能化に向けた研究開発が精力的に進められている。

イオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET) は、トランジスタのゲート部に吸着した検出対象物質 (主として溶液中のイオン) による電位変化を、ソース-ドレイン電流として検出する素子である。ISFETは、半導体プロセスにより小型化と集積化に有望であり、特定イオンのみに応答するイオン感応性膜の適用が可能であることから、様々な化学/バイオセンサへの展開が期待されている。 SiO_2/Si をゲート検出部に持つISFETがBergveldにより提案され、その後、検出感度の向上とイオン選択性の向上を求めて、絶縁膜の種類を変えた様々な素子が提案されてきた。一方、基板材料にGaAs、InP、GaNといった化合物半導体を用い、その優れた電子特性を活かす取り組みも高感度化には有望で、高電子移動度電界効果トランジスタ (HMET) 構造をISFETに応用した溶液センサも報告されている。

2. 研究の目的

本研究では、さらなる高感度化を目指し、図1に示されるような多孔質構造をゲート検出部に持つ新しいISFETを提案した。本センサでは、p形基板に結晶成長したn形層をチャンネル層とする。チャンネル層中には多孔質構造が形成されており、ソース-ドレイン電

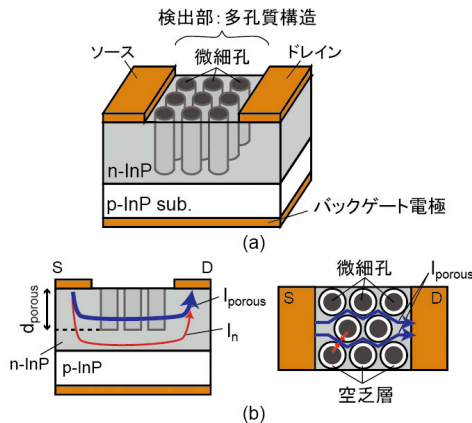


図1 ゲート検出部に多孔質構造を有するISFETの(a)模式図と(b)動作原理。

流は等間隔で規則配列した孔と孔の間 (孔壁) を流れる。孔内部の孔壁表面へ検出対象物質が吸脱着すると、その表面電位が変化し、ソース-ドレイン電流の変化として検出される。このように、多孔質ゲート型ISFETでは、画期的に広い多孔質構造の表面がゲート検出部として機能するため、通常のプレーナ型素子と比べて検出感度の向上が期待できる。本研究では、提案する多孔質ゲート型ISFETを実現するために、以下の4点を目標に設定した。

- (1) 化合物半導体 pn 接合に対する多孔質構造の形成
- (2) 多孔質構造の電子・光学物性の解明
- (3) 多孔質構造の孔内壁表面への機能性修飾と異種材料ナノ界面の形成
- (4) 機能化多孔質構造を有する高感度化学センサの開発

3. 研究の方法

上記の目標を達成するために、これまで多孔質構造の形成に関する研究蓄積が多いインジウムリン (InP) を主たる対象とし、以下に示した方法で研究を進めた。

(1) 半導体基板

本研究では、 p^+ -InP(001)基板 ($N_A=4.0\sim 5.5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) 上に結晶成長したn-InPをチャンネル層に用いた。n-InP層の厚さは $5\mu\text{m}$ とし、Siのドーピング濃度 (N_D) を $1\sim 8\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ と変化させて作製したエピタキシャル基板を用意した。

(2) 電気化学プロセス

多孔質構造の形成とその孔壁表面の機能化には、電気化学的手法を用いた。はじめに、基板裏面の p^+ -InP側へAuZnNiの蒸着とアニール処理によりオーミック電極を形成した後、テフロン製の試料ホルダに固定し、 1mol/l のHCl電解液中で多孔質構造を形成した。

孔壁へ白金 (Pt) 膜を形成する実験では、電解液 200ml に塩化白金酸六水和物を 1g 混ぜて、多孔質構造の形成とPt膜の陰極還元反応を同一電解液中で行う工夫をした。また、グルコースオキシターゼ (GOD) による機能修飾の実験では、 $\text{pH}=7.0$ のPBS溶液 200ml に 10mg/ml のGODを混合し電解液とした。

すべての電気化学プロセスは、3電極方式のセルを用いて行い、基板電位はポテンショスタットにより精密に制御した。

(3) 多孔質ゲート型ISFETの作製プロセス

多孔質構造の形成後、フォトリソグラフィとGeAuNiの蒸着により、ソース-ドレイン電極を形成した。次に、フォトリソグラフィと化学気相堆積により、ゲート検出部以外の表面を SiO_2 で覆った。本研究では、ゲート長 (L_g)

を 1mm、ゲート幅 (W_g) を 1mm に設計し、n-InP 層のドーピング濃度 (N_D) を $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ として、表 1 に示されるような 2 種類の素子 (デバイス A、B) を作製した。

表 1 作製した素子のパラメータ

	$N_D [\text{cm}^{-3}]$	孔径 [nm]	$d_{\text{porous}} [\mu\text{m}]$
A	8×10^{17}	150	4.8
B	1×10^{17}	650	4.0

(4) 評価方法

構造の評価には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。表面化学状態や GOD 膜の評価には X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。光学的特性の評価には、フォトルミネッセンス (PL) 測定、紫外-可視-近赤外分光測定を行った。また、試作した多孔質ゲート型 ISFET のセンサ特性は、半導体パラメータアナライザを用いた電流-電圧測定により評価した。

4. 研究成果

(1) pn 接合に対する多孔質構造の形成

図 2 は、 p^+ -InP 基板上の n-InP 層 ($N_D=8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) に形成される多孔質構造の孔の深さ (d_{porous}) と、陽極電圧 ($V_a=5\text{V}$) を印加した時間 (t_a) との関係を示している。 d_{porous} と t_a は線形関係にあり、孔は $t_a=6\text{s}$ で下地の p^+ -InP 基板へ達することが分かった。 $t_a=6\text{s}$ でプロセスを中断した時の断面 SEM 写真を、図 2 内に示す。直径約 150nm の孔が基板垂直方向すなわち電界方向に沿って真っ直ぐに形成され、pn 接合界面に到達している様子が確認できる。また、孔の深さが p^+ -InP 基板に到達すると、孔径が広がることが分かった。これは、多孔質構造の形成に関与する正孔の数が p 形領域では急増し、電界方向に依らず孔のエッチングが進行したためである。さらにこのまま電圧を印加し続けると、p 形領域が優先的にエッチングされ多孔質構造が崩壊する。これらの結果から、pn 接合基板へ形成される多孔質構造の孔の深さは電圧印加時間により制御可能であり、多孔質ゲート型 ISFET の作製には、 p^+ -InP 基板に到達する前に孔の形成を止めるのが良いと考えられる。

(2) 多孔質構造の電子・光学物性の解明

多孔質構造形成初期には印加する陽極電圧に対し、表面電界の分布が一定に定まらないため、直線性の悪い孔が表面から数 100nm ~ 数 μm の深さにわたって形成される。この表面乱れ層をエッチングで除去することにより、純黒色の表面が現れることを見いだした。図 3 に、3 つの試料の光反射率を比較して示す。参照用に測定した無加工 InP 基板で

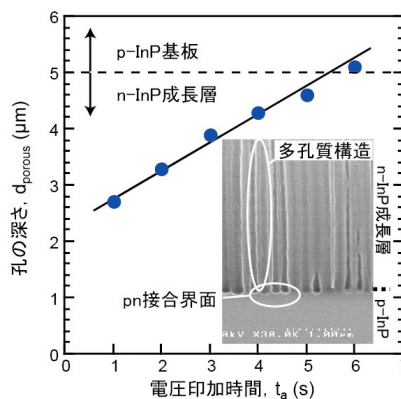


図 2 多孔質構造の深さ d_{porous} と陽極電圧印加時間 t_a の関係。

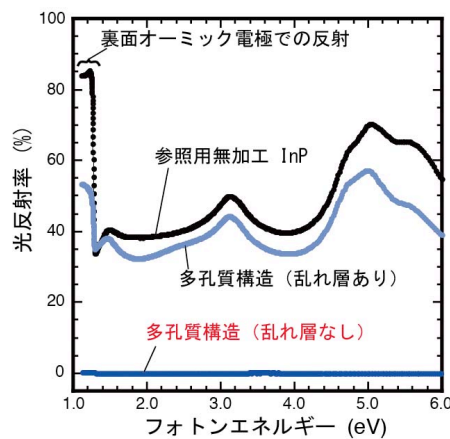


図 3 光反射率特性。

は、測定範囲において 30% 以上の光反射率を示した。一方、多孔質構造形成直後の試料では、反射率は 5-10% ほど低下することが分かった。さらに、多孔質構造形成後に表面の乱れ層を完全に除去した試料では、光反射率が 1% 以下まで低下することが分かった。乱れ層の除去後は、孔の開口部が広がったことにより、孔の内部にまで効果的に光が伝搬することを示唆する結果であり、これは、大きな孔壁表面積を利用した光電気化学反応の検出につながる成果である。

(3) 孔内壁表面への機能性修飾

① Pt 膜の形成

様々な触媒作用を示す Pt による孔壁の機能性修飾を試みた。多孔質構造形成直後の表面には、深さ数 100nm までの領域に孔径が小さく不揃いな乱れ層が存在する。はじめに、この乱れ層の有無による Pt 膜の形成過程の違いを調べた (図 4 (a), (b))。表面乱れ層を除去せずに Pt 薄膜を形成したところ、Pt は構造上部にのみ堆積することが分かった。これは、表面近傍で生成した Pt 膜が孔の入り口を塞ぎ、上面にのみ還元反応が進行したた

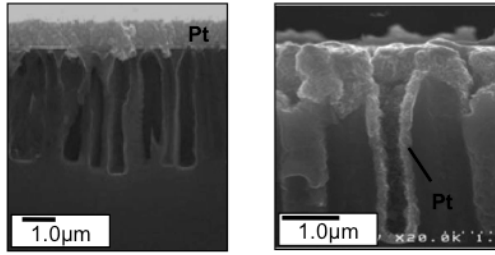


図4 Pt 堆積後の断面 SEM 写真：(a)表面乱れ層有り、(b)表面乱れ層除去。

めだと考えられる。一方、乱れ層を除去した場合、孔の内部まで Pt 薄膜が形成されることが分かった。これは、孔壁が電気伝導性を示し、孔壁表面を電極として還元電流が流れたためだと考えられる。これらの結果から、孔壁表面に均一な厚さで Pt 膜を形成するには、表面乱れ層の除去が重要であることが分かった。

② GOD 膜の形成

グルコースを酸化し過酸化水素を生成する酵素：GOD の固定化を試みた。図5は、GOD 含有電解液中に多孔質構造を浸し、基板電位 1.2V を 60s 印加した試料の XPS スペクトル (C1s) である。参照用 InP 表面からは得られなかった2つのピークが 288eV、286eV の位置に確認された。これらは、それぞれカルボニル基とアミド基に起因する炭素の結合ピークである。また、これらのピーク強度は明瞭な印加電圧依存性を示したことから、電解液中の GOD 分子が基板表面へ電気化学的に堆積したことを示唆している。さらに、GOD 膜固定化 InP 多孔質構造を用い、グルコースの検出特性を評価したところ、応答電流はグルコース濃度に比例して増加した。これらの結果より、機能性有機分子による孔壁の修飾が可能であることを明らかにした。

(4) 多孔質ゲート型 ISFET の試作と評価

① 多孔質ゲート型 ISFET の基本動作特性

作製した多孔質ゲート型 ISFET の基本動作特性を評価した。参照電極を通してゲート検出部近傍の溶液に印加するゲート電圧を V_G 、ドレイン電圧を V_{DS} 、基板裏面電極に印加するバックゲート電圧を V_{BG} とし、テフロン製ホルダに試料を固定した後、ソースメータを接続した。ゲート検出部以外は溶液と触れないように絶縁保護し、0.1mol/l の KCl 溶液中で動作を確認した。

図6は、 V_{DS} を 0.5V に固定し V_{BG} を変えて測定したデバイス A のドレイン電流 (I_{DS}) - ゲート電圧 (V_G) 特性である。比較のため、同じ材料パラメータを用いて計算したプレーナ型 ISFET の理論特性を破線で示す。

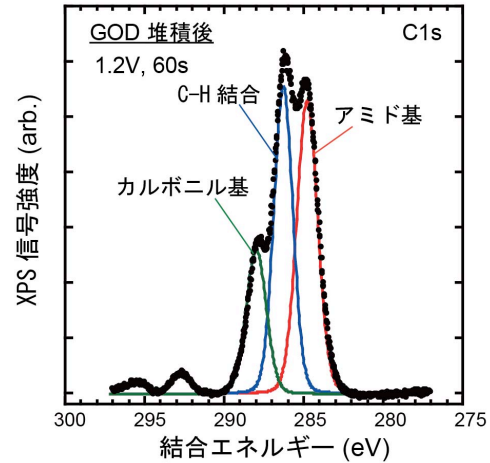


図5 GOD 堆積後の XPS スペクトル。

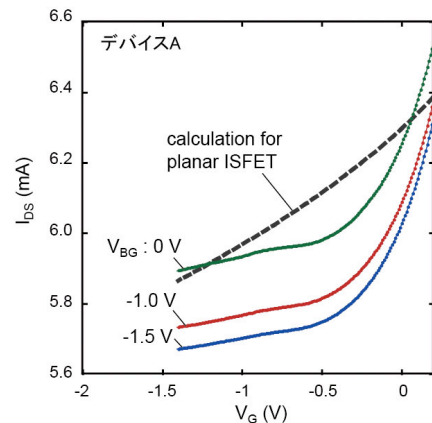


図6 V_{BG} を変えて測定した多孔質ゲート型 ISFET の I_{DS} - V_G 特性 (デバイス A)。破線は同じ材料パラメータを用いて計算したプレーナ型 ISFET の理論曲線。

プレーナ型 ISFET の理論特性を破線で示す。

V_{BG} を 0V から -1.5V へと負バイアス側に増加させると、 V_G の全測定範囲において I_{DS} の値が減少することが分かった。これは、基板の pn 接合界面に逆バイアスが印加された状態となり、n 形チャネル層の厚さが減少したためだと考えられる。すなわち、作製した多孔質ゲート型 ISFET の I_{DS} は、図1(b)に示されるように多孔質構造の孔壁を流れる電流 (I_{porous}) と多孔質構造の下に残された n-InP 層を流れる電流 (I_n) の総和であり、 V_{BG} の印加により I_n が変調されたことを示唆している。

また、印加した V_{BG} の大きさによらず、 V_G が負バイアス側へ増加するにつれて I_{DS} 値は減少した。これは、通常のプレーナ型 ISFET と同様に、表面電位の変化を I_{DS} で検出可能であることを示している。しかしながら、その検出感度 (I_{DS} - V_G 曲線の傾き) は、プレーナ型 ISFET と異なる挙動を示した。 $V_G > -0.5V$ の範囲に注目すると、 I_{DS} - V_G 曲線の傾きは、プレーナ型 ISFET の理論曲線と比較して 1.2~2.0 倍ほど大きな値を示した。これは、図1(b)の模式図に示されるように、孔壁から伸

びる空乏層が少なくとも2方向から孔壁の厚さを伸縮させ、孔壁を流れる I_{DS} を効率的に変調したことを示唆している。一方、 $V_G < -0.5V$ の範囲で得られる $I_{DS}-V_G$ 曲線の傾きは、プレーナ型 ISFET と比較して小さな値を示した。これは、負側に大きな V_G を印加したことにより孔壁全体が空乏化し、検出される I_{DS} のほとんどが I_n 成分となったため、表面電位の検出感度が低下したと考えることができる。これらの結果から、作製した多孔質ゲート型 ISFET は、適切な範囲 ($V_G > -0.5V$) の表面電位変化に対して、プレーナ型 ISFET と比較して高い検出感度が期待される。

② 多孔質ゲート型 ISFET の pH 応答特性

作製した多孔質ゲート型 ISFET の pH 応答特性を評価した。図7は、 $V_G = 0V$ とし、 $0.1mol/l$ の KCl 電解液に HCl を滴下して得られるデバイス B の I_{DS} 過渡応答特性である。HCl の滴下により溶液の pH 値が下がると、 I_{DS} は増加した。これは、pH の低下で孔壁の表面電位が正側にシフトし、空乏層幅が減少したためである。また、印加する V_{BG} を変えることにより、pH 応答感度が変化することが分かった。図8に、 $V_{BG}=0V$ 、 $-1.0V$ 、 $-1.5V$ を印加しながら測定したソース-ドレイン電

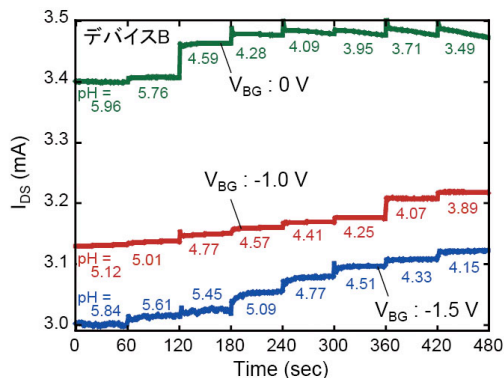


図7 多孔質ゲート型 ISFET の pH 応答特性 (デバイス B)。

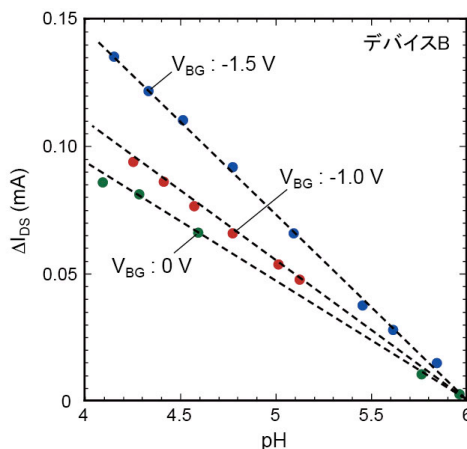


図8 多孔質ゲート型 ISFET の I_{DS} 変化量と溶液 pH との関係 (デバイス B)。

流の pH 依存性を示す。縦軸は、ソース-ドレイン電流の変化量 ΔI_{DS} であり、測定した I_{DS} から $pH=6.0$ の値を差し引いて求めた。図8に示されるように、pH 応答感度は V_{BG} に強く依存し、 $0V$ から $-1.5V$ へと負バイアス側へ増大するにつれて上昇した。この結果は、 V_{BG} の印加により孔が形成されていない n-InP 層が空乏化し、 I_{DS} に対する I_{porous} の占める割合が増大したため、多孔質構造の大きな表面が、 H^+ イオンの検出に有効に働いたことを示唆している。

ΔI_{DS} の pH 依存性が線形であると仮定して算出した pH 応答感度を、表2にまとめて示す。本研究では、デバイス B に $V_{BG}=-1.5V$ を印加して測定した時に、最も高い感度 ($73.0\mu A/pH$) が得られた。別に作製した n-InP ($N_D=8\times 10^{16}cm^{-3}$) をチャンネル層とするプレーナ型 ISFET ($L_g=10\mu m$ 、 $W_g=125\mu m$) の pH 応答感度は $21\mu A/pH$ であった。また、今回作製した素子と同じ寸法の L_g と W_g を仮定して換算すると $1.7\mu A/pH$ 程度に見積もられる。これらの結果から、提案する多孔質ゲート型 ISFET は、従来のプレーナ型 ISFET と比べて、表面電位の変化を高感度に検出できると言える。

表2 作製した素子の pH 検出感度

	pH 検出感度 [$\mu A/pH$]、 (V_{BG} [V])		
A	26.6 (0)	36.2 (-1.0)	50.0 (-1.5)
B	45.9 (0)	53.5 (-1.0)	73.0 (-1.5)

以上の結果を総括すると、電気化学的手法により形成される多孔質構造は画期的に大きな表面積を有し、提案する多孔質ゲート型 ISFET は化学・バイオセンサの基本構造として有望であるとの結論にいたった。

今後の展望として、本研究で開発した形成技術をより広範の半導体材料へ応用するとともに、孔壁表面への機能修飾技術の適用により、多彩な化学・バイオセンサの実現やその集積化応用など、新しい展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① R. Jinbo, T. Kudo, Z. Yatabe, T. Sato, "Large photocurrent-response observed at Pt/InP Schottky interface formed on anodic porous structure", *Thin Solid Films*, vol. 520, (2012), 5710-5714. 【査読有】
DOI: 10.1016/j.tsf.2012.04.031
- ② T. Sato, N. Yoshizawa, T. Hashizume, "Realization of an extremely low reflectance surface based on InP porous nanostructures

for application to photoelectrochemical solar cells", Thin Solid Films, vol. 518, (2010), 4399-4402. 【査読有】

DOI: 10.1016/j.tsf.2010.02.029

- ③ T. Sato, N. Yoshizawa, H. Okazaki, T. Hashizume, "Low Reflectance Surface Observed on InP Porous Structures after Photoelectrochemical Etching", ECS Transactions, vol. 25, no. 42, (2010), 83-88. 【査読有】 DOI: 10.1149/1.3416205
- ④ T. Sato, A. Mizohata, T. Hashizume, "Electrochemical Functionalization of InP Porous Nanostructures with a GOD Membrane for Amperometric Glucose Sensors", Journal of The Electrochemical Society, vol. 157, (2010), H165-H169. 【査読有】 DOI: 10.1149/1.3264634
- ⑤ N. Yoshizawa, T. Sato, T. Hashizume, "Fundamental Study of InP-Based Open-Gate Field Effect Transistors for Application to Liquid-Phase Chemical Sensors", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 48, (2009), 091102. 【査読有】 DOI: 10.1143/JJAP.48.091102

〔学会発表〕 (計 3 6 件)

- ① T. Sato, "High-sensitive ISFETs Based on Semiconductor Porous Nanostructures", BIT's 3rd Annual World Congress of NanoMedicine-2012, 深センコンベンションセンター (中国), 2012.11.1-11.3
- ② Y. Kumazaki, T. Kudo, Z. Yatabe, T. Sato, "Optical Absorption Properties of InP Porous Structures Formed by Electrochemical Process", 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, 国立京都国際会館 (京都府左京区), 2012.9.25-9.27
- ③ T. Kudo, T. Sato, "Photo-electrical response of InP porous structures formed on pn substrates", 2011 International Symposium on Surface Science, タワーホール船橋 (東京都江戸川区), 2011.12.11-12.15
- ④ T. Sato, N. Yoshizawa, "High-Sensitive ISFETs based on InP Porous Structures", The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Acropolis コンベンションセンター (フランス), 2010.9.26-10.1
- ⑤ T. Sato, N. Yoshizawa, H. Okazaki and T. Hashizume, "Low Reflectance Surface Observed on InP Porous Structures after Photoelectrochemical Etching", 216th Meeting of the Electrochemical Society (ECS), Austria Center Viena (オーストリア), 2009.10.4-10.9

〔産業財産権〕
○出願状況 (計 1 件)

名称: センサ及びセンサの製造方法
発明者: 佐藤威友
権利者: 国立大学法人北海道大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-094012、特開 2011-226800
出願年月日: 平成 22 年 4 月 15 日
国内外の別: 国内

〔その他〕
ホームページ等
<http://hydrogen.rciqe.hokudai.ac.jp/~taкетomo/ec/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 威友 (SATO TAKETOMO)
北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・
准教授
研究者番号: 50343009

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし