

平成22年5月10日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18360148
 研究課題名 (和文) 金属／微小空隙／半導体構造の電子応答による生体のエネルギー準位
 分析デバイスの研究
 研究課題名 (英文) A STUDY ON ENERGY LEVEL CHARACTERIZATION DEVICES FOR BIOLOGICAL
 MATERIALS BY ELECTRON RESPONSE OF METAL/MICRO-GAP/SEMICONDUCTOR
 STRUCTURES
 研究代表者
 森田 瑞穂 (MORITA MIZUHO)
 大阪大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：50157905

研究成果の概要 (和文)：

金属／微小空隙／半導体構造デバイスの容量 - 電圧測定によるデオキシリボ核酸のセンシングを実証した。デオキシリボ核酸溶液の濃度は、センシングデバイスの容量 - 電圧曲線の変化から解析した。金属／絶縁体／空隙／絶縁体／半導体構造デバイスは、溶液のイオン濃度を検知でき、高い検出感度をもつことを実証した。容量 - 電圧特性の変化は、センシングシリコン酸化物表面上の電荷の変化を反映することを示した。

研究成果の概要 (英文)：

The sensing of deoxyribonucleic acid solutions by capacitance-voltage measurements of a metal/micro-gap/semiconductor structure device has been demonstrated. The different concentrations of deoxyribonucleic acid solutions have been characterized from the change of the capacitance-voltage curve for the sensing device. A metal/insulator/gap/insulator/semiconductor structure device was sensitive to the ion concentration of the solution and had high sensitivity. It has been suggested that the change of capacitance-voltage characteristics reflects the change of the charge on the sensing silicon dioxide surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2007年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2008年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：半導体工学

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：シリコン シリコン酸化膜 微小空隙 電子応答 センシングデバイス

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは、シリコン酸化膜をスペー

サとして用いたシリコン／ナノギャップ／シリコン構造センシングデバイスを製作し、

センシングデバイスのナノギャップに超純水を導入することにより、センシングデバイスの静電容量とコンダクタンスの変化を測定することにより超純水を検出できることを明らかにしていた。さらに、ナノギャップに超純水を導入し、静電容量とコンダクタンス変化の周波数依存性を明らかにしていた。ギャップ構造は、走査電子顕微鏡を用いてデバイス構造の断面を観察し、シリコン酸化膜をスペーサとしたナノギャップが形成されていることを確認した。ナノギャップへの超純水の浸入は、デバイス構造のフーリエ変換赤外吸収透過測定により確認した。ナノギャップ中を超純水が移動する様子は、デバイス構造の近赤外光透過の面分布測定によりリアルタイムで観測し、確認した。近赤外光透過測定では、シリコンが透明になるため、ギャップの配置、電極の配置が観察でき、所定のデバイス構造が製作されていることを確認した。また、ナノギャップ中に超純水が浸入していくためには、センシング表面が親水性であることが必要であることを確認していた。さらに、ナノギャップに超純水を導入し、センシング面のシリコン酸化膜のセンシング感度への効果を明らかにし、感度が高いセンシングデバイス構造を明らかにしていた。しかし、半導体/空隙/半導体構造の容量(C) - 電圧(V)特性、コンダクタンス(G) - 電圧(V)特性の解析が複雑であるという課題が明らかになった。そこで、金属/酸化物/半導体構造のC-V特性から酸化物の解析が容易にできるのと同様に、金属/空隙/半導体構造のC-V特性から空隙中の生体溶液を解析する研究を提案した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属/微小空隙/半導体構造の交流電子応答を測定することにより、空隙中の生体のエネルギー準位などの物性を分析する方法を開拓することである。具体的には、次のことを明らかにする。(1) 空隙中の生体を、交流容量(C) - 電圧(V)特性、コンダクタンス(G) - 電圧(V)特性として検出できることを実証する。(2) 生体溶液と水素終端シリコン表面、化学酸化膜表面、極薄熱酸化膜表面との反応を明らかにし、高感度、高安定センシング表面を開発する。(3) 生体に適した空隙長などのデバイス構造を明らかにして、ナノメートルスケールの生体の高感度分析が可能であることを実証する。

3. 研究の方法

本研究の方法では、微細加工技術を用いてシリコン酸化膜をスペーサとした金属/微小空隙/シリコン構造を製作する。電子顕微鏡を用いて微小空隙長を測定し、X線光電子分光装置を用いてセンシング表面を分析し

て、その結果をデバイス構造の最適化に反映させる。デオキシリボ核酸(DNA)などの生体溶液を調整し、センシングデバイスの微小空隙中に導入して交流容量(C) - 電圧(V)特性、コンダクタンス(G) - 電圧(V)特性を測定する。ここで、生体溶液特有の電子応答を検出し、応答から生体溶液の電荷などを導出する。次に導出した電荷などを基に生体の物性を解析する。これらの結果を分析感度の高い溶液の調整に反映させる。さらに、高感度分析を実現するために、DNAなどの生体の大きさに適合した空隙長のセンシングデバイス製作に反映させる。

4. 研究成果

金/空隙/n型シリコン構造の空隙中にデオキシリボ核酸(DNA)溶液を導入し、容量(C) - 電圧(V)特性を測定したところ、電子トラップに起因するヒステリシス(右回り)とDNAの負電荷に起因するフラットバンド電圧シフトを初めて観測した。さらに、DNA溶液の濃度が高くなると、正電圧方向掃引のフラットバンド電圧が正電圧方向へシフトすることを見だし、DNAの濃度を測定できることを明らかにした。

金/空隙/シリコン酸化膜/n型シリコン構造の空隙中にDNA溶液を導入し、C-V特性を測定することにより、DNAの負電荷によるフラットバンド電圧シフトを観測した。そして、フラットバンド電圧シフト量から、DNAの電荷量を検出することにより溶液中のDNAの濃度を測定できることを明らかにした。

アルミニウム/シリコン酸化膜/空隙/シリコン酸化膜/n型シリコン構造の空隙中に酢酸あるいはDNA溶液を導入し、C-V特性を測定したところ、可動イオン電荷に起因するヒステリシス(左回り)とイオン濃度を反映したフラットバンド電圧シフトを観測した。そして、pH感度で従来より1桁以上の高感度センシングを達成した。さらに、空隙中に超純水を落下させ、容量-時間特性を測定することにより、空隙中における超純水の挙動を明らかにした。

センシング表面であるシリコン酸化膜表面に一本鎖DNAを固定化し、C-V特性を測定することにより、固定化DNAの検出を実証した。化学気相堆積法によりアミノシランをシリコン酸化膜表面に付着させた後、一本鎖DNAをシリコン酸化膜表面上に固定化できることを明らかにした。アミノシランの付着はX線光電子分光装置を用いて確認し、DNAの固定化は原子間力顕微鏡を用いて確認した。金/微小空隙/シリコン酸化膜/n型シリコン/アルミニウム構造のセンシングデバイスを製作し、C-V特性を測定することにより、固定化DNAの負電荷によるフラットバンド電圧シフトを観測した。そして、フラットバン

ド電圧シフト量から、DNAの電荷密度を検出することにより固定化DNAの密度を測定できることを明らかにした。さらに、金/微小空隙/シリコン酸化膜/n型シリコン/アルミニウム構造のセンシングデバイスの空隙中に超純水を毛細管現象により導入し、容量-時間特性を測定することにより、空隙中における超純水の挙動を明らかにした。また、金/微小空隙/n型シリコン/アルミニウム構造のセンシングデバイスを製作し、シリコン表面洗浄後、大気中でC-V特性の時間変化を測定することにより、水素終端および自然酸化膜成長シリコン表面の電荷密度変化を明らかにした。

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5件)

- ① Takaaki HIROKANE, Hideaki HASHIMOTO, Daisuke KANZAKI, Shinichi URABE, Kenta ARIMA, Junichi UCHIKOSHI, and Mizuho MORITA, Metal-Insulator-Gap-Insulator-Semiconductor Structure for Sensing Devices, ANALYTICAL SCIENCES, 25, 101-104, 2009, Peer-reviewed.
- ② Xing Wu, Junichi Uchikoshi, Takaaki Hirokane, Ryuta Yamada, Akihiro Takeuchi, Kenta Arima, and Mizuho Morita, Characterization of Pinhole in Patterned Oxide Buried in Bonded Silicon-on-Insulator Wafers by Near-Infrared Scattering Topography and Transmission Microscopy, Journal of The Electrochemical Society, 155(11), H864-H868, 2008, Peer-reviewed.
- ③ Xing WU, Junichi UCHIKOSHI, Takaaki HIROKANE, Ryuta YAMADA, Akihiro TAKEUCHI, Kenta ARIMA, and Mizuho MORITA, Characterization of Patterned Oxide Buried in Bonded Silicon-on-Insulator Wafers by Near-Infrared Scattering Topography and Microscopy, Japanese Journal of Applied Physics, 47(4), 2511-2514, 2008, Peer-reviewed.
- ④ Takaaki Hirokane, Daisuke Kanzaki, Hideaki Hashimoto, Shinichi Urabe, Kenta Arima, Junichi Uchikoshi and Mizuho Morita, Sensing of λ DNA solutions by metal-gap-semiconductor devices, Surface and Interface Analysis, 40, 1131-1133, 2008, Peer-reviewed.
- ⑤ Noritaka AJARI, Junichi UCHIKOSHI, Takaaki HIROKANE, Kenta ARIMA, and Mizuho MORITA, Characterization of Void in Bonded Silicon-on-Insulator Wafers by

Controlling Coherence Length of Light Source using Near-Infrared Microscope, Japanese Journal of Applied Physics, 46(4B), 1994-1996, 2007, Peer-reviewed.

[学会発表] (計12件)

- ① Yoshifumi Okamoto, Takaaki Hirokane, Takashi Furukawa, Junichi Uchikoshi, Kenta Arima and Mizuho Morita, Direct immobilization of DNA oligomers onto an aminosilane-attached SiO₂ surface, Extended Abstracts of Second International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, November 25, 2009, 98-99, Not peer-reviewed.
- ② Takamichi Hanada, Yoshifumi Okamoto, Katsuhiro Hashimoto, Yasuhumi Ochi, Takaaki Hirokane, Shinichiro Kajiyama, Susumu Uchiyama, Kiichi Fukui, Kenta Arima, Junichi Uchikoshi and Mizuho Morita, Electrical Detection of Extended λ DNA Molecules with Gap Electrodes by Ultraviolet Radiation, Extended Abstracts of First International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology - Surface and Thin Film Processing -, Osaka, February 16, 2009, 156-157, Not peer-reviewed.
- ③ Takaaki Hirokane, Daisuke Kanzaki, Hideaki Hashimoto, Shinichi Urabe, Kenta Arima, Junichi Uchikoshi, and Mizuho Morita, Sensing of DNA solution with Metal-Gap-Insulator-Semiconductor Device, Extended Abstracts of First International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology - Surface and Thin Film Processing -, Osaka, February 16, 2009, 154-155, Not peer-reviewed.
- ④ Takamichi Hanada, Katsuhiro Hashimoto, Yasuhumi Ochi, Takaaki Hirokane, Shinichiro Kajiyama, Susumu Uchiyama, Kiichi Fukui, Kenta Arima, Junichi Uchikoshi and Mizuho Morita, Electrical Detection of Damage of Extended λ DNA Molecules by Ultraviolet Radiation, Extended Abstracts of International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology 2007, Osaka, October 15, 2007, 151-152, Not peer-reviewed.
- ⑤ Takaaki Hirokane, Daisuke Kanzaki, Hideaki Hashimoto, Shinichi Urabe, and Mizuho Morita, Sensing of λ DNA Solutions by Metal-Gap-Semiconductor Device, Extended Abstracts of International 21st Century COE Symposium on Atomistic

Fabrication Technology 2007, Osaka, October 15, 2007, 149-150, Not peer-reviewed.

⑥ Takaaki Hirokane, Hideaki Hashimoto, Daisuke Kanzaki, Shinichi Urabe, Kenta Arima, Junichi Uchikoshi and Mizuho Morita, Metal-Insulator-Gap-Insulator-Semiconductor Device for Biosensors, Extended Abstracts of International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology 2007, Osaka, October 15, 2007, 57-58, Not peer-reviewed.

⑦ Hideaki Hashimoto, Takaaki Hirokane, Daisuke Kanzaki, Shinichi Urabe, and Mizuho Morita, Sensing Device with Metal-Insulator-Gap-Insulator-Semiconductor for Biological Sensors, Abstracts, 212th Meeting of The Electrochemical Society, Washington, DC, October 10, 2007, 1572-1572, Not peer-reviewed.

⑧ Katsuhiko Hashimoto, Takamichi Hanada, Yasuhumi Ochi, Takaaki Hirokane, Shigeki Kawakami, Susumu Uchiyama, Kiichi Fukui, Kenta Arima, Junichi Uchikoshi and Mizuho Morita, Current-Voltage Characteristics of Gap Electrodes with λ DNA Molecules on SiO₂/Si Substrate after Elongating Treatment, Abstracts, 210th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun, November 1, 2006, 2099-2099, Not peer-reviewed.

⑨ Takaaki Hirokane, Hideaki Hashimoto, Daisuke Kanzaki, Shinichi Urabe, and Mizuho Morita, Metal-Gap-Semiconductor Sensing Devices for DNA Solutions, Abstracts, 210th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun, October 31, 2006, 1185-1185, Not peer-reviewed.

⑩ Katsuhiko Hashimoto, Takamichi Hanada, Yasuhumi Ochi, Takaaki Hirokane, Shigeki Kawakami, Susumu Uchiyama, Kiichi Fukui, Kenta Arima, Junichi Uchikoshi and Mizuho Morita, Current-Voltage Characteristics of Gap Electrodes with Extended λ DNA Molecules, Extended Abstracts of International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology, Osaka, October 19, 2006, 143-144, Not peer-reviewed.

⑪ Takaaki Hirokane, Hideaki Hashimoto, Daisuke Kanzaki, Shinichi Urabe and Mizuho Morita, Metal-Gap-Semiconductor Device for Biosensors, Extended Abstracts of International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology, Osaka, October 19, 2006, 141-142, Not peer-reviewed.

⑫ Takaaki Hirokane, Hideaki Hashimoto, Daisuke Kanzaki, Tatsuya Takegawa, Satoru Morita, Shinichi Urabe, Kenta Arima, Junichi Uchikoshi and Mizuho Morita, Liquid Sensing by Nano-Gap Device with Treated Surface, Extended Abstracts of the 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama, September 15, 2006, 900-901, Not peer-reviewed.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

①名称: 検出素子およびそれを用いた検出装置

発明者: 森田 瑞穂, 廣兼 孝亮

権利者: 森田 瑞穂

種類: 特許

番号: 特願 2007-248433

出願年月日: 平成19年9月26日

国内外の別: 国内、PCT国際

○取得状況 (計1件)

①名称: 検出装置

発明者: 森田瑞穂

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許第3931294号

取得年月日: 平成19年3月23日

国内外の別: 国内

[その他]

<http://www-pm.prec.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 瑞穂 (MORITA MIZUHO)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号: 50157905

(2) 研究分担者

福井 希一 (FUKUI KIICHI)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号: 00311770

有馬 健太 (ARIMA KENTA)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 10324807