

氏 名	なか 中	じま 嶋	ひて 秀	き 樹
授 与 学 位	工 学 博 士			
学位授与年月日	昭和 57 年 3 月 25 日			
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項			
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)電子工学専攻			
学位論文題目	有機絶縁膜を用いた ISFET に関する研究			
指 導 教 官	東北大学教授 松尾 正之			
論 文 審 査 委 員	東北大学教授	松尾 正之	東北大学教授	西澤 潤一
	東北大学教授	柴田 幸男	東北大学助教授	星宮 望

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

生体内の各種の情報を迅速かつ正確に把握することは、生理・臨床のどの分野においても重要な問題である。ISFETは最近開発された新しいデバイスであり、小形化，高速応答，高入力・低出力インピーダンスなど数多くの利点を有する医用に適したイオンセンサである。

ISFETは半導体デバイスであり、基本的にはMISFETと同様な構造を持つ。相違点はMISFETのゲート金属の代りに、イオン感応膜と試料溶液が配置されることである。ISFETは感応膜を選択することによって、種々のイオンに選択的に応答する。しかしISFETのイオン感応機構は未だ十分には明らかにされていない。

イオン感応膜の種類には大別して導電性膜と絶縁性膜，あるいは無機膜と有機膜とに分類される。これらの中で絶縁性の有機感応膜についてはこれまで調べられたことがなかった。

本論文では数種類の有機絶縁物をISFETの感応膜として使用することについて研究を行った。

第 2 章 ISFET の電気的特性

ISFETのイオン応答電位はMISFETの閾値電位中に含まれ，この電位はISFETのゲート入力電圧と等価に作用してドレイン電流を変調する。したがってドレイン電流の変化を知ることによって，イオン応答電位を求め，さらに試料溶液中の特定イオン濃度を測定することができる。

第3章 ISFETのイオン応答機構

イオン感応膜の電位発生機構については、これまで導電性感応膜に対する荷電膜理論が広く支持されて来た。これは従来のイオンセンサである膜電極のイオン応答機構として提案されたものであった。しかしISFETに使用される絶縁性の感応膜に対しては必ずしもこの理論が適切であるとは言えない。著者は絶縁性イオン感応膜の電位発生機構として、Site Binding Modelを適用して解析を行なった。Site Binding Modelは絶縁物表面に形成されるイオン解離基の電気化学的解離平衡反応によって界面電位が発生すると仮定するものである。このモデルを用いて、水素イオン解離基のみが存在するという仮定下で、種々の解離基密度の系について数値解析を行ない、水素イオン濃度と界面電位の関係を求めた。有機絶縁物に対してはこのような仮定が成立する。解析の結果、この系の水素イオン応答は、従来考えられていたNernst応答とは異なり、特に解離基密度が小さい場合にNernst応答からの偏倚が大きくなることが示された。すなわちこのモデルでの極端な例として、解離基密度が 10^{11} cm^{-2} 以下の場合には、界面電位はイオンに応答しないことが明らかになった。また一般に水素イオン応答の他に、カチオン強度応答が現われることが示された。

第4章 有機絶縁薄膜の形成

有機絶縁膜を実際にISFETの感応膜として用いるためには、電気的特性などの条件を考慮し、これに適合する有機膜の種類やその形成法を吟味する必要がある。具体的には200 nm以下の均一な膜厚や水中での絶縁性および基板との強固な接着性が要求される。これらの中で最も重要な点は膜厚で、この条件を満足できる有機物は少ない。ポリマーキシリレン(PPX)―熱分解重合、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)―イオンビームスパッタ、ポリエチレン(PE)―蒸着などの物質および方法が考えられ、これらによる有機薄膜の形成を試みた。接着性の評価のために界面漏洩電流の測定を行なった。その結果、接着力が弱い場合には界面漏洩電流が増加し、接着力は基板洗浄の影響を受けることが明らかになった。洗浄の効果はPPX膜で最も大きく現われ、通常の化学的洗浄法では十分な接着力を得ることができなかった。しかしイオンビームスパッタクリーニングのような物理的洗浄を行なうことにより、かなり改善できることが明らかになった。

第5章 有機絶縁薄膜ゲートISFETの製作

以上の有機膜の形成法を基にして、有機絶縁薄膜をゲート感応膜に持つISFETを製作した。デバイスを製作するためには、有機膜の形成の他、加工法についての検討も必要である。基板となる無機質のISFETは一連の半導体プロセスによって同時に多数作られるが、有機膜の形成、加工についても同様なプロセスを使用することが望まれる。基板の無機質のISFETとしては Si_3N_4 ゲートのものを選び、シングルゲートとデュアルゲートのものを設計、試作した。後者は一種の複号センサであり、イオン応答を持たない有機膜ゲートISFETを参照電極として利用し、もう一方の水素イオン応答を持つ Si_3N_4 ゲートISFETと組み合わせることにより、全固体形の水素イオンセンサを構成している。これらの素子の設計では、耐圧、出力抵抗、利得および形状に注意し、実用に即するようにした。有機膜の加工法としては酸素プラズマエッチングが適していることが確かめら

れた。

第6章 有機絶縁膜の表面分析

Site Binding Modelに基づいた解析結果と実験結果とを対比させるためには、モデル解析に使用される幾つかのパラメータを推定する必要がある。主要なパラメータは解離基度と解離基のイオン平衡反応定数である。これらのパラメータは物質によって決まる定数であり、絶縁物においては物質表面の状態に関係すると思われる。ここでは作成した有機絶縁膜表面の分析法として、オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)、2次イオン質量分析法などの適用可能性について検討し、実際の分析は前二者の方法により行なった。XPS法では分析に時間がかかる欠点はあるが、スペクトルの化学シフトを利用して表面構成原子の結合状態を推定できるため、イオン解離基の種類を知る上でかなり有力な手段となることが明らかになった。

一般に形成した有機膜の表面には、分子構造には含まれない酸素原子が存在し、特に水中に浸漬したもので酸素原子の含有率が増加することがわかった。また酸素原子の含有率は有機膜形成直後のアニーリング処理に依存し、PPX膜やPE膜ではこれにより含有率は低下したが、PTFE膜では逆に増加した。最も酸素の含有率が低くなったのは、PPX膜を超高真空でアニーリング処理したときであった。さらにスペクトルの化学シフトの解析からPPX膜やPTFE膜では、酸素原子は、主にカルボキシル基の形で存在し、PE膜ではカルボニル基や水酸基の形で多く存在することがわかった。

第7章 有機絶縁膜ゲートISFETの諸特性

製作した素子の各種特性の測定には、主として0.1NのHCl-NaOH(NH₄OH)の混合溶液および市販の標準緩衝液を使用した。有機膜と基板との接着性はデバイスの静特性に大きく影響した。十分な接着力を持つ界面漏洩電流の少ないものでは、理論的に求めた予測値と良く一致した。水素イオン特性は有機膜の種類および膜の処理条件を反映したものであった。すなわち表面分析により最も酸素含有率が少なかったPPX(超高真空アニール)で最低の感度となり、含有率が高くなるにしたがって水素イオン感度も増加した。PPX(超高真空アニール)の水素イオン応答を図に示した。PH4~PH12の範囲の出力変動は

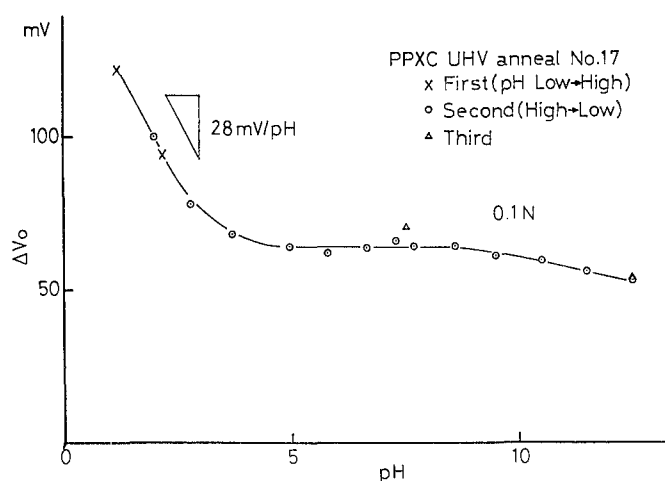


図 高真空アニールしたPPXゲートISFETの水素イオン応答

10mV以内であった。したがってこの ISFET は試料溶液の電位のみを検出する基準電極として用いることができる。他の表面処理を施した PPX および PTFE を感応膜とした ISFET の水素イオン特性も同様な傾向であり、Site Binding Model を使った解析結果と良く一致した。またこれらの ISFET はイオン強度応答を示すことも確認され、モデルの妥当性が一層明確にされた。

XPS 観測によって水酸基やカルボニル基の存在が推定された PE 膜ゲート ISFET では、ヒステリシスを持った特異な水素イオン応答が観測されたが、カルボニル基の互変異性を仮定すれば、Site Binding Model によって統一的に説明できることが示された。各種の有機膜の中で最もイオン強度応答を明確に示したものは、PTFE であった。この膜はカチオン強度に対しほぼ Nernst 応答を示した。

PTFE および PPX ゲート ISFET について、高分子の吸着がイオン応答に与える妨害効果を調べた。電荷を持つ高分子の場合、これらの有機感応膜の表面への吸着による影響が認められた。しかし試料溶液のイオン強度が大きいつきには、この効果は小さくなった。したがって ISFET の臨床等への応用を考えたとき、生体内でのイオン強度は十分に大きくなるため、タンパク等の高分子吸着の影響はほとんど無視できる程度まで小さくなることは明らかである。

第 8 章 結 論

ISFET のゲート感応膜に適した有機絶縁薄膜を形成する方法としては、PPX の熱分解気相重合膜や、直鎖系高分子の蒸着膜が望ましい。有機薄膜を ISFET のゲートとして用いるときには、無機基板との接着性について十分に検討する必要がある。

界面電位発生機構としての Site Binding Model は無機絶縁物のみならず有機絶縁膜に対しても適用可能である。これは XPS を使った有機膜の表面分析と ISFET による実験結果が定性的に良く一致することから確かめられた。またモデルの一つの結論としてイオン濃度に不感な ISFET いわゆる基準電極用の ISFET の実現の可能性が示された。

ISFET のイオン応答には、従来から知られていた選択的イオン応答の他に、イオン種に依らないイオン強度応答が存在することが確認された。

荷電したタンパクや界面活性剤の表面吸着は、有機絶縁膜ゲート ISFET の動作にある程度の影響を与えることが明らかにされた。しかしこの効果は試料液中のイオン強度が増大するにつれて減少することから、これらの ISFET を生体内で使用した場合でも、タンパクなどの表面吸着によって誤差を生じることは少ないと考えられる。

審査結果の要旨

ISFETはイオン感応膜と電界効果トランジスタを集積化したデバイスであり、最近新しいイオンセンサとして注目されている。イオン感応膜として無機絶縁膜を用いたISFETについては多くの研究が行われているが、有機絶縁膜を用いたものに関する研究は殆んどない。著者は表面解離基の極めて少ない有機絶縁膜を対象とし、そのイオンセンサとしての動作機構について詳細な研究を行った。本論文はその成果をまとめたもので、全編8章よりなる。

第1章は緒論である。第2章では、ISFETの電氣的な動作機構についてのべるとともに、その閾値電圧について考察している。

第3章では、ISFETのイオン応答機構について詳細な検討を行っている。すなわち従来のイオン選択電極では用いることが不可能な絶縁性イオン感応膜について、その界面電位の発生機構を検討し、従来のモデルのうち最も妥当と考えられるSite Binding Modelを用い、酸解離基をもつ絶縁膜のイオン応答について種々解析している。

第4章では、ISFETの製作方法についてのべている。すなわち H^+ イオンに応答する Si_3N_4 膜とそれに応答しない有機膜を有するISFETを一体化し、完全固体化した複合形pHセンサの設計製作法を提案している。

第5章では、種々の有機絶縁膜の形成法についてのべている。特にゲートイオン感応膜として重要な液中での絶縁性・接着性について実験を行い、実用に耐える製作法を見出している。

第6章では、製作した有機絶縁膜の表面をAES、XPSにより分析し、製作条件と表面組成との関係を明らかにしている。

第7章では、熱分解重合させたポリ-P-キシリレン(PPXC)、イオンビームスパッタ法によるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、蒸着法によるポリエチレン(PE)の3種類の有機膜を用いたISFETについて詳細な実験を行っている。その結果PPXC膜では H^+ イオンにもイオン強度にも殆んど応答しない領域のあること、PTFE膜ではイオン強度のみに応答する領域のあること、PE膜では H^+ イオン応答でヒステリシスが観測されること、などを初めて見出すとともに、これらを第3章の解析と第6章の表面分析の結果を用いて考察している。

第8章は結論である。

以上要するに、本論文は初めて有機膜を用いたISFETの試作に成功し、有機絶縁膜のイオン応答について新しい知見を加えるとともに、これを比較電極として用いる可能性を確めたものであり、電子工学に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。