

氏 名	しょう じ しゅう いち 庄 子 習 一
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 59 年 3 月 27 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	生体用マイクロ ISFET の試作に関する研究
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 江刺 正喜

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 総 論

$H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  などの無機イオンは, 神経の信号伝達や生体制御機構に大きな役割を果たしている。生理学の分野では, 細胞におけるこのような無機イオンの働きに関する研究が行なわれており, 長年, 細胞レベルで特定のイオンの濃度を簡便に測定することが待望されている。従来, この測定にはイオン感応膜を用いた微小膜電極が最も広く用いられて来たが, その電極抵抗は極めて高い ( $>10^9\Omega$ ) ため, 電極の絶縁が難しく, 外来雑音の混入や浮遊容量による応答の遅れなどの問題があり, 実際の測定は容易ではない。

P. Bergveld によって提案された ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) は, 通常の MOS-FET のゲート表面に金属の代りにイオン感応膜を形成した新しいタイプのイオン選択性電極である。この電極は, 従来の膜電極と前置増幅器の初段の MOSFET を構造的に一体化したものであり, その出力抵抗はイオン感応膜の導電率とは無関係に FET の特性で決まる低い値 (数  $k\Omega$  ~ 数  $10k\Omega$ ) であるため, 従来の微小膜電極の高い電極抵抗に起因する問題を解決できる。本論文では, ISFET を細胞レベルのイオン濃度測定に応用するために,  $Si_3N_4$  膜ゲートの pH 用 ISFET の小形化について研究を行なった。また, 生体中で重要な働きをしている  $Na^+$ ,  $K^+$  イオンの濃度の正確な測定をめざし, pNa, pK 用 ISFET の特性を改善するため, そのイオン感応膜材料の研究を行なった。

## 第2章 ISFETの原理

この章では、膜電極の種類や構造及びその電位発生機構を簡単に述べ、また、MOSFETの動作を紹介することにより、ISFETの動作原理を説明した。

## 第3章 マイクロISFETの製作

細胞レベルのイオン濃度測定に使用される微小イオン選択性電極には、先端の大きさが細胞に比べて十分小さい針状の構造を持つこと、イオンに感応する部分はその針の先端の微小部分にあることが要求される。この要求を満たすためには、ISFETを先端の大きさが $10\mu\text{m}$ 以下の微小な針状に加工したSi基板上に作り、そのイオン感応部であるゲートを針の先端に形成する必要がある。

本章では、まず、このような構造を持つマイクロISFETを製作するために必要なホトリソグラフィ技術、Siエッチング技術、不純物層形成技術、ゲート絶縁膜形成技術、セルフアライン技術などの微細加工技術について、マイクロISFETの先端の大きさに応じて、それぞれの方法が適用できるかを検討した。また、その際、マイクロISFETの構造を考慮した独自のスケーリング則を考えた。

マイクロISFETを製作するには、Si基板を針状に加工すると同時にゲートをその先端に形成する必要があるが、工程途中のウェハに凹凸があり、ドレイン、ソース、ゲートを形成する工程にホトエッチングを有効に使用することが難しい。そのため、実際のマイクロISFETの製作には、精度の必要なホトエッチングを避けるため、セルフアライン技術を多用した。このセルフアライン技術を考慮して設計し、実際に試作したpH用の

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜ゲートマイクロISFETの形状と構造を図1に示す。機械的強度を保つため、先端表面の幅が $5\mu\text{m}$ で、厚さが $10\mu\text{m}$ の針が、約 $150\mu\text{m}$ ほど、裏面の厚いSiの支持台(キャリア)から突き出る構造とした。ドレイン拡散層を表面に、ソース拡散層を針の先端と裏面に形成することにより、チャンネル $5\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $5\mu\text{m}$ のゲートを針の表面先端に作り、さらに、ソース拡散層を針の根本にも形成することにより、ソース-基板のコンタクトを針の表面の根本で一括して取れるようにした。一方、ゲート以外のドレイン、ソースの間のSiの表面には寄生チャンネルを防ぐため $\text{P}^+$ を拡散し、また、試料液からのイオンの浸入を阻止するために、コンタクトパッド以外の針の全面を $\text{Si}_3\text{N}_4$ で覆った。

このようなマイクロISFETを製作するにあたり、ホトエッチングに使用するマスクパター

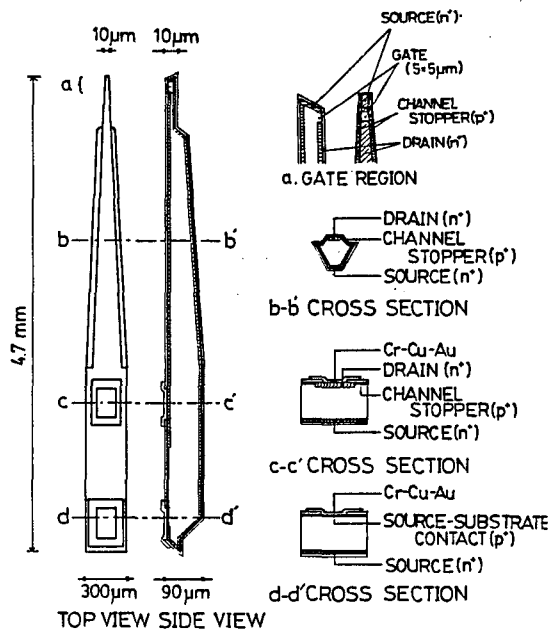


図1 先端 $10\mu\text{m}$ のマイクロISFETの構造

原図は、パターンジェネレータによって製作し、Si 針の形成には、APWエッチングによる異方性エッチングとCF<sub>4</sub>プラズマエッチングによる等方性エッチングを併用した。図2は、製作工程途中のウェハの写真であるが、先端10μmのSi 針が精度良く形成されていることがわかる。

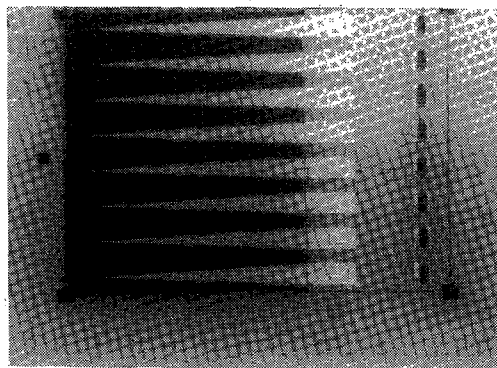
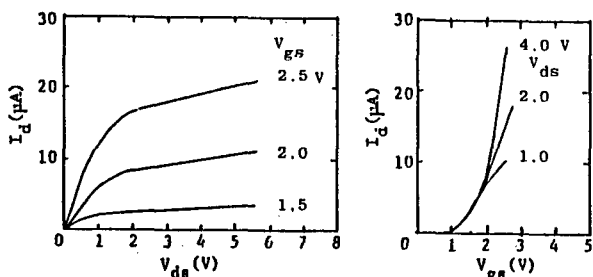


図2 ドレイン、ソースコンタクト用金属蒸着前のウェハの顕微鏡写真

マイクロISFETの静特性の一例を図3に示す。 $V_G - V_T = 1$ (v)の時の相互コンダクタンス( $g_m$ )は、15~25μSの範囲にありほぼ設計値(30μS)に近いものが得られた。またしきい値電圧( $V_T$ )は、1~2Vであった。雑音は、10~30mV<sub>P-P</sub>と先端600μmのISFETの10~30倍と大きい、これはゲートの面積が $1/10$ 以下であることを考えると妥当な値である。図4に試作したマイクロISFETのpH特性を示したが、pH3~9の範囲で、48mV/pHの感度が得られた。



(a) 出力特性 (b) 相互特性

図3 マイクロISFETの静特性

マイクロISFETをさらに微小化するには、Siの異方性エッチングとして反応性イオンエッチングを用いるなど、さらに精度の高いプロセス技術が必要となるが、本章で示したマイクロISFETの構造や基本的な製作方法はそのまま適用できる。

#### 第4章 pNa 及び pK 用 ISFET のイオン感応膜

pNa, pK用のイオン感応膜としては、Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(NAS)膜がある。このNAS膜を用いたガラス膜電極において、ガラスの組成とNa<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>イオン間のイオン選択性の間には相関があることが、G. Eisenman によって実験的に確かめられている。NAS膜を用いたpNa, pK用ISFETは、すでに、阿部らが報告しているが、NAS膜をISFET

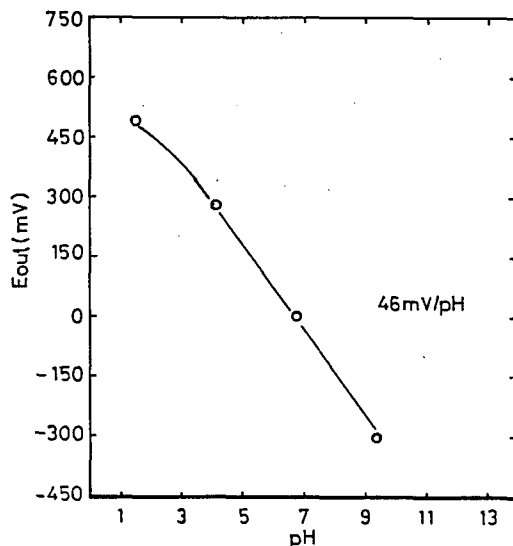


図4 マイクロISFETのイオン特性

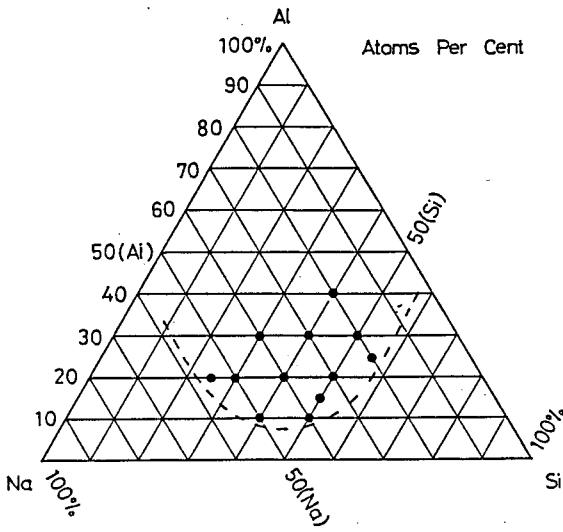


図5 ディープコートにより形成可能な範囲

のゲート上に形成する方法が確立されておらず、ガラス膜電極の場合のような組成とイオン選択性の関係を調べるま

ではいたらなかった。そこで、本章では、まず、NAS膜の低温形成法である金属アルコレート加水分解法について検討を行なった。その結果、Na, Al, Siの金属アルコレートとしてエタノール化合物のみを用いることにより、図5に示したような広い組成範囲のNAS膜を形成できるようになった。この方法によってISFET上にNAS膜を形成し、組成と $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 間のイオン選択性( $K_{\text{NaK}}$ )の関係を調べた。また、Naの代わりにLiを用いたLAS膜、Kを用いたKAS膜についても同様の関係を調べた。その結果、図6に示したように膜の $\text{M}^+/\text{Al}^{3+}$  ( $\text{M}: \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )の比と $K_{\text{NaK}}$ の間にガラス膜電極の場合と同様に相関があることがわかった。また、同じ組成を持つガラス膜電極と比較すると、 $\text{K}^+$ イオン選択性が大きいという結果が得られた。これは、両者の構造上の違いにより、ガラス電極においてその $\text{K}^+$ イオン選択性を小さくするように動く拡散電位の影響が、ISFETの場合にはないためと思われる。

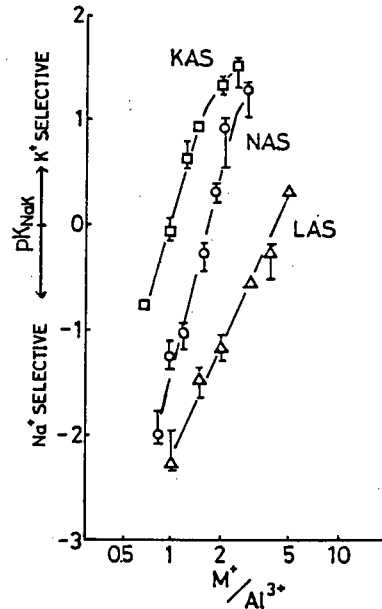


図6 MAS膜ゲートISFETの組成と $K_{\text{NaK}}$ の関係

表1に、試作したpNa, pK用ISFETの諸特性をまとめて示す。イオン感応膜としてLAS膜を用いることにより、pNa用ISFETの諸特

表1 pNa, pK用ISFETの特性比較

		SENSITIVITY (mV/pX)	SELECTIVITY	RESPONSE TIME (sec.)	HYSTERESIS (mV)	LONG TERM DRIFT (mV/hour)	LIFE TIME (hour)
pNa	LAS	47-52	$K_{\text{KNa}} < 200$	>10	2	0.2	<2000
	NAS	40-50	$K_{\text{KNa}} < 100$	>20	5	1.0	< 800
pK	NAS	40-50	$K_{\text{NaK}} < 20$	>30	5	20	48
	KAS	40-50	$K_{\text{NaK}} < 40$	>30	3	15	48

性を NAS 膜を用いたものよりも向上させることができた。一方、KAS膜を用いることにより、pK用 ISFETの $K^+$ イオン選択性を向上させることはできたが、ドリフトや寿命はNAS膜を用いたものとはほぼ同じで、これらの特性を改善するためには、さらに最適なガラス組成を見つける必要がある。

ディップコートにより試料表面に付着した金属アルコレートを加水分解させてNAS膜を形成する方法では、針の先端部分にあるマイクロISFETのゲート部分に膜形成を行なうことは難しい。そのため、本章では、ガラス薄膜の形成に用いられている物理気相成長法の一つであるイオンビームスパッタを応用したNAS膜形成法と反応性蒸着を応用した方法を考案した。しかし、これらの方法で製作したNAS膜ゲートISFETは、高pH領域においてもpH感度を持つなどの問題があり、いずれのNAS膜形成方法も今後さらに改良すべき余地が残されている。

## 第5章 結 論

第3章、第4章で得られた結果をまとめることにより、本論文の結論とした。

## 審査結果の要旨

生体内の重要な無機イオンである $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ などの濃度測定は基礎ならびに臨床医学において不可欠であり、通常イオン選択性電極が広く用いられている。一方微小な細胞レベルでのイオン濃度測定は要望されているが、未だその手段が確立されていない。著者はこの点に注目し、微細加工技術である IC 技術を用い、シリコン板を立体的に加工し、従来実現が困難であった微小な針状のイオンセンサの試作を行い、その設計法と特性に関する実験的研究を行った。本論文はその成果をまとめたもので、全編5章よりなる。

第1章は総論であり、本研究の目的について述べ、また第2章では、本研究で用いる新しいタイプのイオンセンサである電界効果形イオンセンサ (ISFET) の原理について述べている。

第3章では、マイクロISFETの製作法の詳細な検討と、その試作結果について述べている。まずSiのエッチング技術をはじめとする基本的なICのプロセス技術を、マイクロISFETを製作する立場から種々検討し、現段階におけるその微小化の限界について考察し、ついでこの考察を基にしてマイクロISFETの設計法を明らかにしている。その結果10 $\mu m$ のプロープの先端に5 $\times$ 5 $\mu m$ の $Si_3N_4$ 膜ゲートをもつpH用マイクロISFETの試作に初めて成功し、その動作を確かめている。

第4章では、ISFET用 $Na^+$ 、 $K^+$ 感応膜として重要な $M_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS)膜(M:アルカリ金属)を種々の条件で製作し、そのイオン選択特性を明らかにしている。すなわち金属アルコレート加水分解法によって形成した感応膜の組成とイオン選択性を詳細に検討し、MASゲートISFETでは従来のガラス電極に較べ2倍 $K^+$ に対して選択性をもつこと、 $Na^+$ 用としてはLiを用いたLAS膜が、 $K^+$ 用としてはKを用いたKAS膜が適していること、など興味ある結果をうるとともに、 $K^+$ に対し最大200倍 $Na^+$ の選択性をもつ優れた特性のLASゲートのもの、ならびに $Na^+$ に対し約40倍 $K^+$ の選択性をもつKASゲートのものの試作に成功している。これらは高く評価される。

第5章は結論である。

以上要するに、本論文はIC技術を応用し生体用超小形イオンセンサの試作を行い、その設計の基礎を確立するとともに、シリコン板の微細な立体加工法ならびに $Na^+$ 、 $K^+$ 感応膜の製作法に新しい知見を加えたものであり、医用電子工学ならびに半導体デバイス工学の発展に寄与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。