

マイクロエレクトロニクス技術を用いた 集積化化学センサー

Integrated Chemical Sensor with Microelectronic Technology

工学部情報工学科 勝 部 昭 明、清 水 正 章、
内 田 秀 和

Faculty of Engineering

Teruaki Katsube, Masaaki Shimizu and Hidekazu Uchida

This report is the survey of our research results on a solid state chemical sensor fabricated by a micro-electronic technology. Characteristics of three different type solid sensors, i.e., thin film pH sensor, FET type oxygen sensor and SPV(surface photo voltage) bio(enzyme) sensor, are described by clarifying the correlation between film structure and sensor response. It was first shown that IrO_x and LaF_3 films were successfully used to fabricate the thin film type pH sensor and FET type oxygen sensor, respectively. The enzyme immobilization was done using water soluble photo-crosslinkable polymer. It was then clarified that the strict control of both of the film morphology and crystal structure of the sensing film is essentially important to achieve the sufficient stability of sensor response. It was also demonstrated that the SPV sensor is a promising candidate to develop the highly integrated chemical sensor which has not been expected using the conventional micro sensors.

1. はじめに

半導体微細加工技術を活用したセンサーが次世代の化学センサーとして注目され、精力的な研究が行われている。微細加工技術を用いるとセンサーの小型化が可能で、これを用いた固体センサーは情報化システムに直結することが出来、高機能情報処理システムの構築が可能となる。実際光センサーや磁気センサー等の物理センサーでは微小化、集積化が進んでおり実用化されているものも多い。しかし化学センサーでは研究がさかんに行われているわりには実用化されているものは少ない。これは化学センサーが過酷な環境で使われるため従来のマイクロエレクトロニクス技術とは異なる新しい技術が要求されるためである。例えばFET型センサー（ISFET）は、化学センサーに適した半導体デバイスとして多くの期待が寄せられたが、センサー応答の再現性や長期安定性が十分でなく広い応用には到っていない。このため今後の発展の為に、化学センサーに適したセンサー構造とこれと一体化するイオン感応性薄膜の両方について基本に立ちかえた研究が必要とされている。我々はマイクロエレクトロニクス技術を用いた固体化学センサーの研究を行ってきた。ここでは微小化、集積化をめざして行った固体化学センサーの研究成果を述べ問題点を明らかにしたい。ここで取り上げたセンサーは、 IrO_2 を用いた薄膜型センサー、 LaF_3 を用いたFET型ガスセンサー、表面光電圧法を用いた集積化センサーである。

2. IrO_2 を用いた薄膜pHセンサー

pH測定には、ガラス電極が広く使われているが、ガラス電極は小型化が難しいことや、物理的な衝撃に弱く取扱が面倒なこと等の欠点がある。このため最近小型化、固体化の研究が盛んに行われている。我々は IrO_2 膜に着目して薄膜型の微小pHセンサーを開発した。 IrO_2 は次のような特長があり、pHセンサー用薄膜としてすぐれている。1. 電解液中で広い温度と圧力領域で安定である。腐食性の液の中でも殆ど溶解しない。2. 低インピーダンスで高速応答である。3. 製作プロセスが簡単で微小な電極を製作できる。

ここでは IrO_2 の成膜技術を検討し、膜の性質とpH応答の関係を明らかにして安定なpH応答を得る条件を調べた結果を述べる¹⁻⁴⁾。

センサーの構造はサファイア基板とその上にスパッタ蒸着した IrO_2 薄膜からなる簡単なものである。 IrO_x は電気伝導性の金属酸化物であるため電圧計に直結して表面電位の変化を検出出来、薄膜型のpHセンサーが実現できる。

IrO_2 は薄膜は、Ir金属をターゲットとし、酸素プラズマ中におけるr.f.スパッタ法で製作した。最適な成膜条件を見出すためスパッタ条件を変化させ膜の性質を調べた。サブストレートは水冷しスパッタ中も40℃以下に保った。真空槽はまず 1×10^{-6} Torrに引く。次にIrターゲットを高純度酸素中で数分間プリスパッタし、表面をクリーニングした後スパッタ堆積を行った。pH応答はHClとNaOHで混合比を変化させて調節し、長期安定性の評価は主にpH6.86のバッファ液中で行った。

図1にスパッタ成膜中の酸素圧力と成膜速度との関係を放電電力をパラメータとして示す。酸素圧力を3-100 mTorrの間で変化させ、放電電力を0.3-1.5 W/cm²の間で変化させた時成膜速度は3-50 Å/minとなった。こうして得られたスパッタ膜のpH応答を評価した結果を同図に示す。○印はpH応答が安定で直線性も良かった試料である。●印は不安定で再現性に問題があったものであり、△印は特性がばらついた試料である。pH応答のすぐれた試料は成膜速度が遅く、酸素圧力が比較的低い領域で作製した試料である。

図2にX線回折信号を示す。図中aは40 mTorr, bは5 mTorrで成膜した IrO_2 の信号である。又図中cはbの試料を空气中で600℃、2時間アニールしたものである。5 mTorrで成膜した試料はアモルファス状態であり、40 mTorrで成膜した膜は一部結晶化していることがわかる(Alの信号はサファイア基板からのものである)。一方bの試料も高温でアニールするとcのように結晶化が進むことがわかる。安定したpH応答はアモルファス状態の試料で得られた。一方ESCAの測定結果からは安定なpH応答を示した膜は IrO_x の組成が化学量論比に近い膜であった。成膜速度が速い膜や酸素圧力が高い膜は化学量論比からずれる傾向があった。

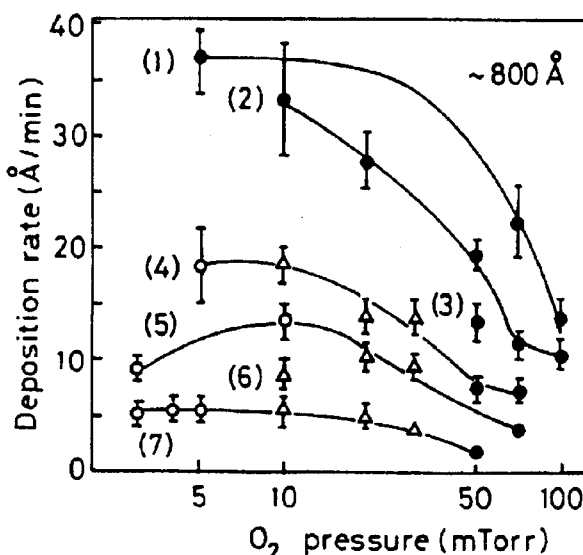


Fig. 1 pH response characteristics of IrO_x fabricated with various deposition rates and O_2 pressures. pH response is stable (○) and unstable (●). Power densities are; 1.2(1), 0.9(2), 0.7(3), 0.6(4), 0.5(5), 0.4(6) and 0.3(7) W/cm².

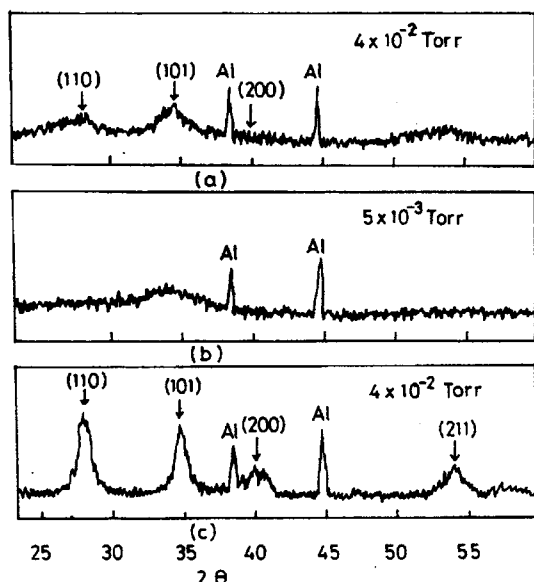


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of sputtered IrO_2 film deposited in oxygen pressures of 5m Torr (b) and 40mTorr (a), respectively. (c) is after annealing the sample (b) at 600°C for two hours.

以上の結果を考慮し、酸素分圧を 3 mTorr, 成膜速度 5 A/min (この時放電電力 0.8 W/cm^2) で得た試料(800A)を標準サンプルとし pH 応答特性を評価した。図 3 に応答の pH 依存性を示す。pH0-14 の間で良好な直線性を示し、その勾配は 59.15 mV/pH であった。図 4 に応答の長期安定性を測定した結果を示す。応答はきわめて安定であり、ドリフトは 1000 時間で 10 mV 以内であった。現在この条件で作った IrO_2 膜を用いた pH センサーが一部実用化されている。

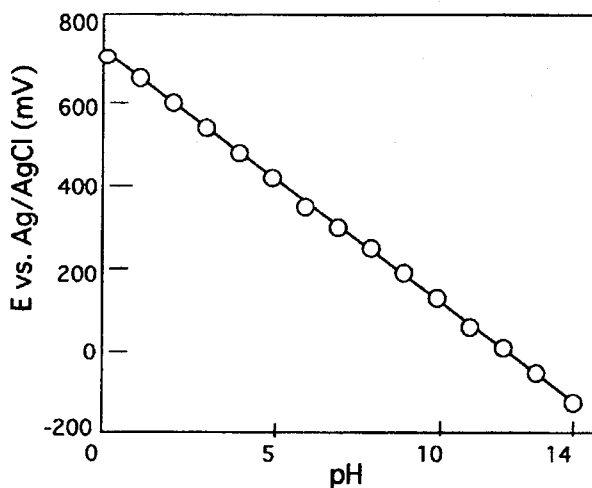


Fig. 3 pH response of sputtered iridium oxide film

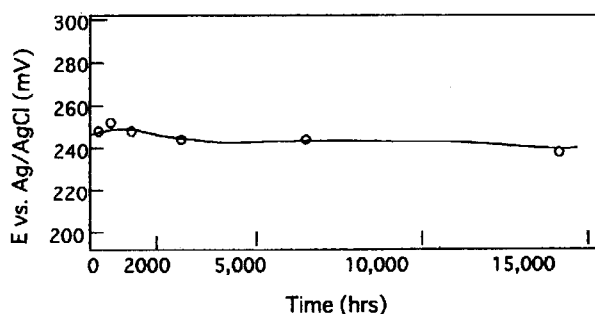


Fig. 4 Long term stability of pH response of iridium oxide film

3. LaF_3 を用いた FET 型酸素センサー

酸素ガスのモニターは、環境制御や医療用等広い分野で必要とされるものである。現在実用化されている酸素ガスセンサーとしては安定化ジルコニアを用いた固体センサーがあり、自動車の燃焼制御に広く使われている。しかしこのセンサーは 500°C 付近の高温で動作するセンサーであり、室温に近い低温で動作するセンサーは実用化されていない。このためハライドイオン伝導体のような非酸化物系の材料が低温での酸素センサー開発のために研究されている。これらの材料の中では LaF_3 が特に有望な材料であり、単結晶バルクや薄膜構造のセンサーが室温で良好な酸素応答を持つことが示されている。我々は LaF_3 を用いた FET 型酸素センサーの開発を試みた⁶⁻⁸⁾。

3. 1 酸素センサーの製作及び酸素ガス応答特性

図 5 に製作した酸素センサーの断面構造を示す。Si/SiO₂ 基板上に LaF_3 スパッタ膜を堆積し、その上に触媒として Pt のスパッタ膜を付けた構造である。製膜条件とセンサー応答の関係を明らかにする

ため、スパッタ条件を変化させて特性を調べた。変化したスパッタ条件は、Arガス圧、スパッタ電力、基板の温度、基板のターゲットに対する配置状態である。図6に真空槽内のターゲットの配置状態を示す。平行に置いた場合はターゲットの中心の位置に、垂直に置く場合は周辺部に置いた。以下これらの配置をそれぞれon axis、off axisと呼ぶ。

図7にon axis膜のサンプルについて酸素センサーの時間応答を示す。室温に於て窒素雰囲気から酸素雰囲気にきりかえて測定したものである。図中のサンプルの製膜条件を表1に示す。製膜条件の違いによる LaF_3 の性質をESCAで分析した結果を表1に同時に示している。これによると LaF_3 膜は化学量論比に近い膜が感度が良くなる傾向があった。最も感度の良かったNo.1の試料では $[\text{F}]/[\text{La}] = 2.98$ である。図8に酸素分圧に対する応答電位の関係を示す。酸素分圧の対数に対し出力電圧は0.1気圧-1.0気圧の間で良い直線性を示し、その勾配は36mV/decadeであった。このように適当な条件で作製した LaF_3 膜では室温においては良好な酸素感度をもつことがわかった。しかし酸素センサーとして実用化を考える時重要な問題は応答の繰り返し再現性である。図7からも分かるように酸素雰囲気から窒素雰囲気にきりかえた時の応答電位の復帰が遅く完全には初期の値にもどらず、このため繰り返し測定を行うと次第に表面ポテンシャルが上昇してしまい応答のドリフトを引き起こす。この問題を解決するため我々はスパッタ時に基板の位置をoff axisにすることを試みた。その結果応答特性の改善に有効であることがわかったのでその結果を以下に述べる。

成膜実験は、試料の傾き角度を30、45、60、90度とし、試料台へ置く位置を中心、中間、周辺の3点を試みた。これらの条件のうち応答特性の改善は傾き角度90度で周辺においた素子で特に著しいことがわかったので、この条件でスパッタパラメータを調べ、最適条件を検討した。

図9にArガス圧をパラメータとして酸素ガス応答を示す。スパッタ電力は100W、基板温度は200℃である。Arガス圧が大きいと酸素か

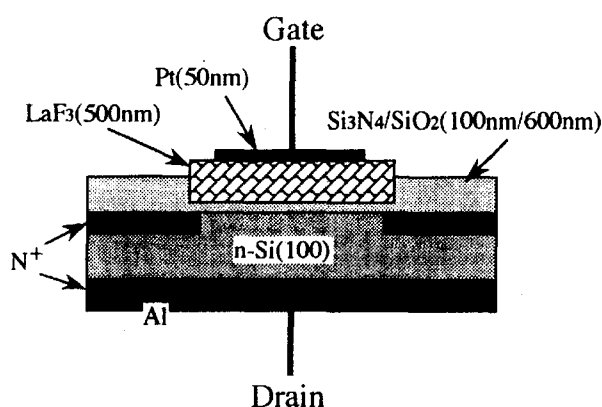


Fig. 5 Structure of MOS type LaF_3 oxygen sensor.

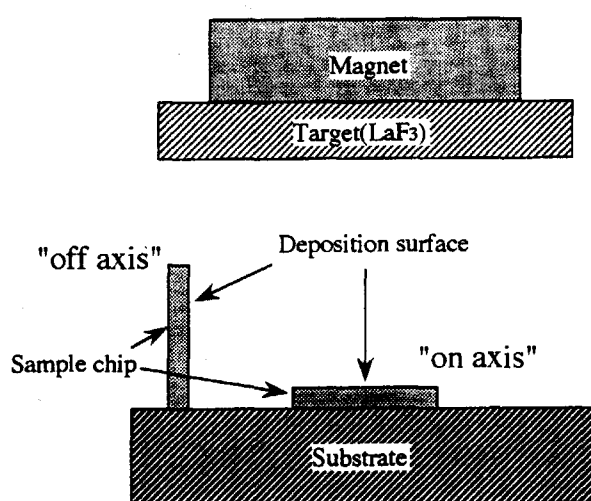


Fig. 6 Geometrical position of a sample chip in a sputtered chamber.

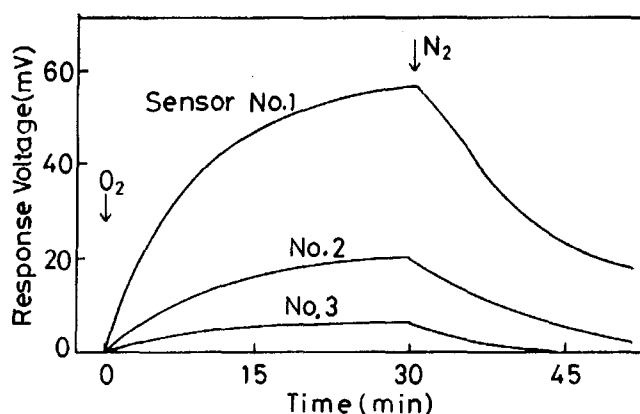


Fig. 7 Response transients of the oxygen sensors with various LaF_3 films for the gas flow change of 1 atm $\text{O}_2 \rightarrow$ 1 atm $\text{N}_2 \rightarrow$ 1 atm O_2 . Sensor numbers correspond to those in Table 1.

Sensor No.	1	2	3	4	5
Sputtering rate(nm/min)	15.0	15.0	15.0	4.0	15.0
Ar pressure(Pa)	10.7	2.7	0.7	2.7	10.7
Substrate Temperature (°C)	<40	<40	<40	<40	300
$x=[F]/[La]$	2.98	2.80	2.61	2.58	3.36
Sensitivity (mV)	55.3	19.0	5.5	0	0

Table 1. Deposition conditions of LaF_x and $[F]/[La]$ ratio of sensors Nos.1-5.

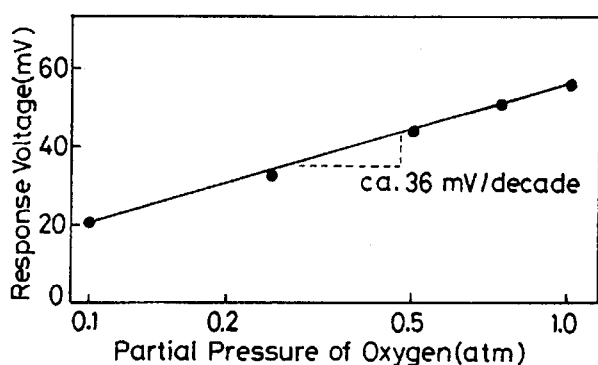


Fig. 8 Response voltage of the micro-oxygen sensor as a function of oxygen pressure

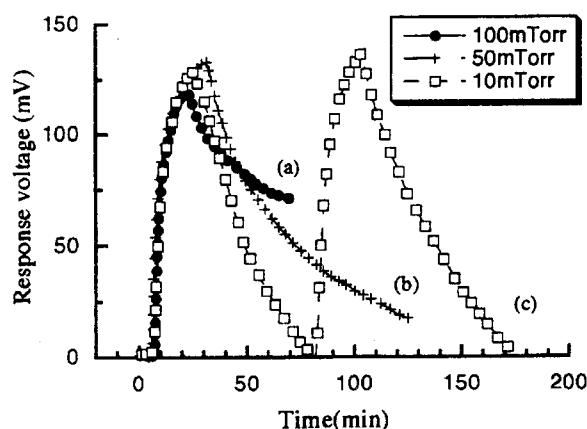


Fig. 9 Response transients of oxygen sensor with LaF_3 films prepared by "off axis" deposition method in various Ar gas pressures.

ら窒素から切り替えた後の還元側の応答は遅く、又完全にはもとにもどらないが、Arガス圧が低くなるにつれて電位応答の復帰性は徐々に良くなる。Arガス圧10mTorrにおいてほぼ初期の値に復帰した。一方堆積速度はoff axisの場合あまり速くならないが5nm-20nmの間で調べた結果比較的遅い速度、即ち10nm/minで良好な特性が得られた。基板温度については、ある程度低温に保つ必要がある。300℃以上の基板温度ではほとんど感度はなくなった。又室温(25℃)では、良好な素子が得られることもあるが特性にばらつきが多かった。特性のそろった素子は200℃付近で得られた。以上の結果からスパッタ成膜の最適条件をまとめると次のようになる。Arガス圧: 50mTorr以下、堆積速度: 10nm/min、基板温度: 200℃、基板の位置: ターゲットの周辺、基板の角度: ターゲットに対して垂直。この条件で得られた素子では、酸素と窒素の雰囲気中に繰り返し切り替えた時の再現性はきわめて良く、ドリフトもほとんど見られなかった。

3. 2 スパッタ LaF_3 膜の結晶性の評価

LaF_x スパッタ膜の結晶性の評価の為にXRD測定を行った結果を図10に示す。これはoff axisの回折線であり、ガス応答の復帰特性がすぐれた膜(b)と復帰が十分でない膜(c)を比較したものである。又aには比較の為に単結晶 LaF_3 粉末の回折線を示す。bでは LaF_3 のヘキサゴナル構造の(110)面及び(300)面の明瞭な回折線が現れている。これに対しcでは、bにはなかった LaF_2 立方晶の(111)面の回折線が現れている。このことはcでは、 LaF_3 の低ふっ化物 LaF_2 が含まれるようになり、膜の組成が均一でなくなっていることを示している。このような傾向は、on-axis膜の場合にも見られた。on-axis膜の回折線は LaF_3 と LaF_2 のピークが混在しているが、off axisのピークよりも一般に幅広となり結晶性は低いと考えられる。

図11にon axisとoff axis成長膜のSEM写真を比較して示す。off axis膜の場合、比較的大きな粒子が成長し、断面形状も柱状構造が現れている。粒子の大きさは50nm以上である。これに対しon axis膜の場合、粒子は微細となり柱状構造は見られない。粒子の大きさは2-30nm程度である。

以上の分析結果から酸素センサーとして応答性のすぐれた LaF_3 膜は、1. 化学量論比に近い組成を

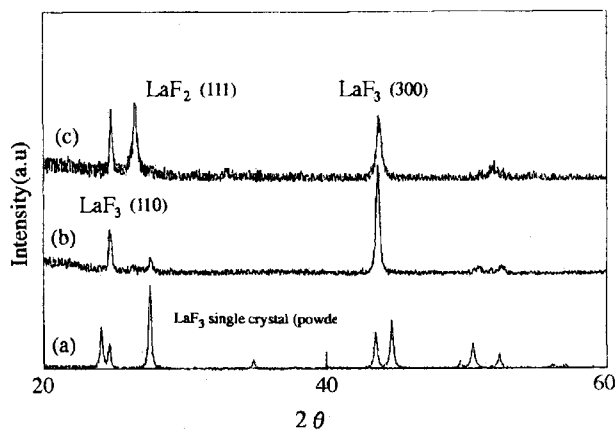


Fig.10 X-ray diffraction pattern of LaF_3 films prepared by “off axis” method (b) and “on axis” method (c). (a) is the powder of single crystal.

もち、かつ2. LaF_3 六方晶の均一な結晶構造をもつ。3. 結晶が比較的大きな(50nm)粒子からなり、膜は柱状構造をもつことがわかる。このような膜はoff axis成長法で得られる。on axisの膜では組成比は化学量論比に近い膜を得ることは可能だが、結晶構造が微細となり、柱状構造は得られなかった。

LaF_3 薄膜の酸素感度については以下のような機構が提案されている。はじめに、金属/ LaF_3 界面で酸素の吸着と分極がおこる。生じた酸素イオンが LaF_3 イオン結晶中の格子位置にある F^- と交換し可動性の F^- イオンを生じる。発生した F^- イオンは、 LaF_3 バルクを移動し、 $\text{LaF}_3/\text{SiO}_2$ 界面に空間電荷層を形成する。この空間電荷層の発生と大きさの変化がシリコンのフラットバンド電位の変化を導きセンサーとして動作する。以上のイオン交換が可逆的に生じるためには LaF_3 膜の組成が化学量論比を保ち、ヘキサゴナル構造であることが必要と思われる。また結晶は柱状の粒子からなり、酸素の吸脱着面積の大きいことが必要である。

4. 表面光電圧法を用いた集積化バイオセンサーの開発

表面光電圧法 (SPV法) を用いて集積化化学センサーを開発した。SPV法は断続光ビームを半導体表面に照射し光電流を測定して半導体表面電位の変化を測定するものである。この方法は、光ビームが電極の役割を果たすことから金属電極が不要で、非接触に測定できる等の特長がある。このため集積化に有利であり、また交流で測定できることから高感度センサーが実現できる。

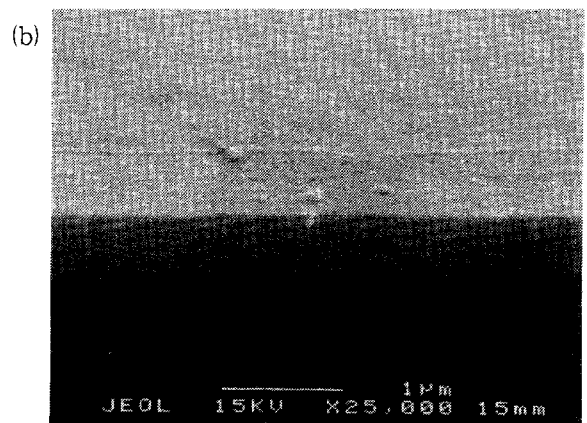
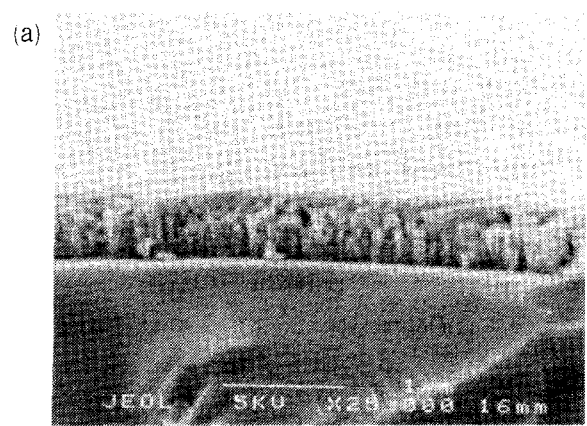


Fig.11 SEM photograph of the cross section of LaF_3 films prepared by “off axis” method (a) and “on axis” method (b) .

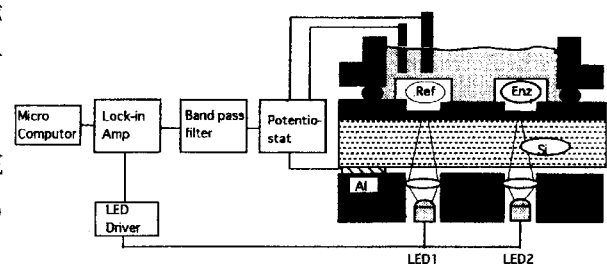


Fig.12 Sensor structure and measurement system of SPV biosensor

現在我々はSPV法を用いてガスセンサー、味覚センサー、バイオセンサーの開発研究を行っている。ここではそのうちバイオセンサーの研究結果を述べる⁹⁻¹⁰⁾。

図12にセンサーの構造と測定システムを示す。検出原理は、酵素反応によって生じる半導体表面電位の変化を検出するものである。半導体表面電位は、空乏状態における半導体を用い、交流光電圧法によって測定する。変調された光ビームをシリコン表面に照射し、表面空乏層に生じた光電流を容量結合を通じてロックインアンプで検出する。光ビームを走査すると表面電位の二次元像が得られる。この二次元像をコンピュータで解析することにより酵素の濃度が決定できる。測定は磷酸バッファ液中で行い、出力を定電流に制御したときの表面ポテンシャルの変化を検出した。酵素の固定化には、水溶性の光硬化性樹脂(dimethylacrylamideと3.5% cinnamoyloxyethylacrylamideのコポリマー)を用い、Si基板上にパターンニングした。SiO₂とSiN₄を持つSi表面を1%の3(amino)propyl triethoxy silan液に5分間つけて疎水化する。その上にpoly(metha-azido styrene)の1%クロロフォルム溶液をコートし、暗中、室温で乾燥させた。次に酵素を溶解した光硬化性樹脂を塗付し、その上からフォトマスクを通じて紫外光を照射する。光を照射した部分は水に不溶性となり酵素が包括固定化される。光が照射されない部分は純水で洗い流す。この酵素膜は、poly(meta-azide styrene)のphenyl azide基によりSi表面に共有結合により固定化される。このプロセスを繰り返すことにより複数の酵素を同一のSi基板に固定化した。

図14に典型的な光電流のバイアス電圧依存性を示す。曲線1が基質を添加する前の特性であり、2はグルコースを50mg/ml添加したときの応答、3は尿素を50mg/ml添加したときの応答である。光電流曲線の電圧軸方向へのシフトが半導体表面電位の変化に対応する。

図14は尿素(a)とグルコース(b)に対するセンサーの時間応答を示す。この時間応答は我々がISFETで作製したセンサーとほぼ同じ程度である。検出できる濃度範囲はグルコース、尿素とも1-200 mg/ml程度であった。図15は光ビームを走査して得られる光電流の二次元像を示す。これは半導体表面のポテンシャルマップに対応する。測定点はX方向65点、Y方向64点で4160点である。固定化した酵素

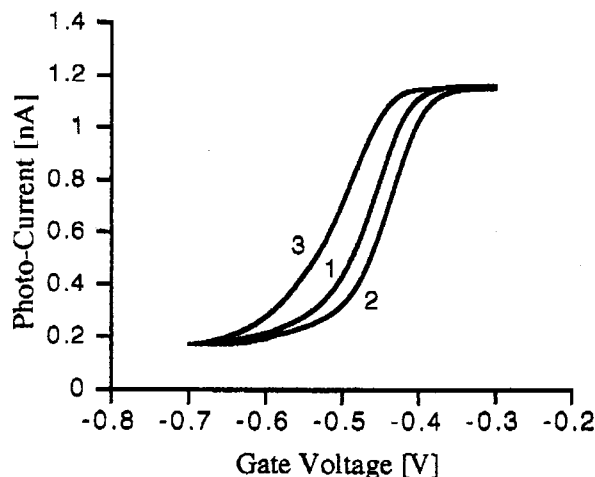


Fig.13 Photocapactive current vs.gate voltage before (1) and after the addition of glucose (2) and urea (3)

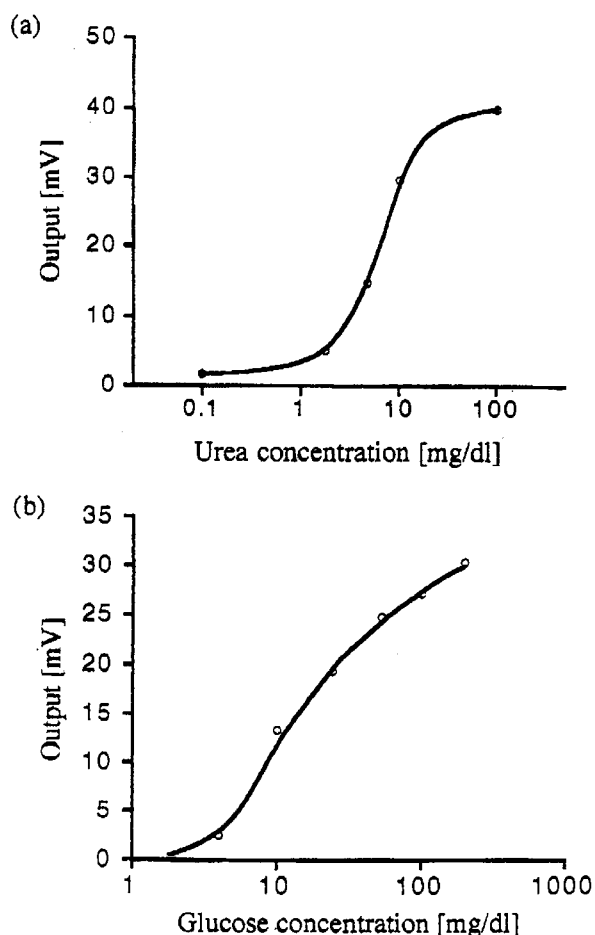


Fig.14 Respose transient of SPV sensor after the injection of urea (a) and glucose (b)

膜が明瞭に区別されていることがわかる。この二次元像はきわめて多くの情報を含んでいるので、コンピュータを用いて画像処理をすることにより高機能センサーを開発することが可能である。

5. おわりに

以上マイクロ化学センサーの研究結果を薄膜型センサー、FET型センサー、表面光電圧法を用いたセンサーを取りあげて紹介した。薄膜型では IrO_2 を用いたpHセンサー、FET型では LaF_3 を用いた酸素ガスセンサーの研究例を示したが、これらの全固体センサーが高安定で実用的なデバイスとなるためには感応膜の安定化が必要で、そのためには膜の結晶構造やモルフォロジーの精密な制御が必要であることを示した。また表面光電圧法を用いたセンサーは、電極構造が簡単で、これまでの手法では実現出来なかった高集積化が可能なセンサーとして多くの可能性を有している。

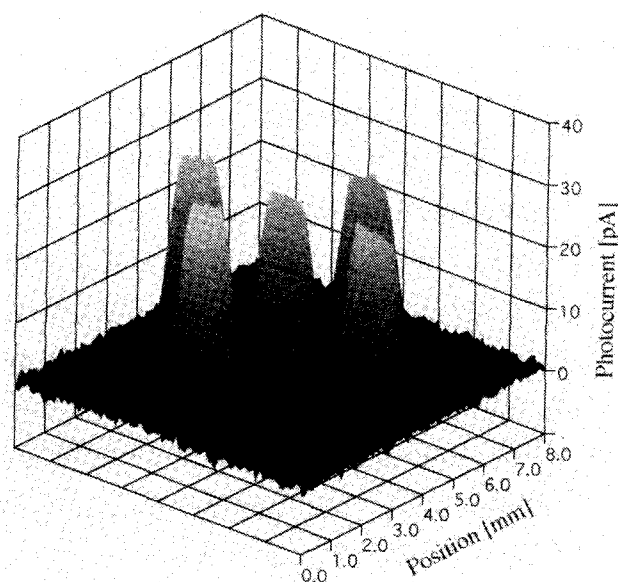


Fig.15 Two dimensional map of photo-current of integrated SPV enzyme sensor

文 献

- 1) T.Katsube, I.R.Lauks and J.N.Zemel, Sensors and Actuators,2, (1982) 399-410
- 2) T.Katsube, I.R.Lauks, J.van der Spiegel and J.N.Zemel, Japan.J. Appl. Phys., Supplement 22-1 (1983) 469-472
- 3) 金井努、勝部昭明、真空、27 (1984) 143-149
- 4) A.Kato, Y.Kanno, Y.Yanagida, M.Yamasato, T.Taguchi, R.Motohashi and T.Katsube, Analytical Science, Vol.17 Supplement (1991) 1577-1579
- 5) T.Katsube, M.Kato, H.Maekawa, M.Hara, S.Yamaguchi, N.Uchida and T.Shimomura, Sensors and Actuators,B1 (1990) 504-507
- 6) T.Katsube, M.Hara, I.Serizawa, N.Ishibashi, N.Adachi, N.Miura and N.Yamazoe, Japan. J.Appl.Phys., 29 (1990) L1392-L1395
- 7) T.Katsube, T.Kubota, M.Shimizu, N.Matayoshi, N.Miura and N.Yamazoe, Jap.J.Appl. Phys., 30 (1991) 872-874
- 8) T.Katsube, Applied Biochemistry and Biotechnology, 41 (1993) 67-71
- 9) T.Katsube and H.Uchida, Proc.of the First World Congress on Biosensors, pp.170-171 (1990)
- 10) H.Uchida, H.Maekawa, T.Katsube, T.Kawaguchi and T.Shiro, Sensors and Materials, 2 (1990) 137-146
- 11) T.Katsube, Applied Biochemistry and Biotechnology, 41 (1993) 59-65
- 12) M.Shimizu, Y.Kanai, H.Uchida, C.G.Shou, H.Maekawa, I.Matsuda and T.Katsube, Sensors and Actuators,20 (1994) 187-192