

固体膜をもつイオン感応性電界効果トランジスタ

岡田 勝*, 古田慎作*, 奥村将記*, 平野利親*, 松下 寛*

Ion-Sensitive Field Effect Transistor with Solid Membranes

Masaru OKADA*, Shinsaku FURUTA*, Masaki OKUMURA*

Toshichika HIRANO* and Hiroshi MATSUSHITA*

(Received April 26, 1980)

A new construction and performance of the ion-sensitive field effect transistor (ISFET) with a solid membrane sensitive to silver and chloride ions is described. The field effect transistor was fabricated by means of integrated circuit techniques. The gate insulator is constructed with a thermally grown SiO_2 layer approximately $1000\text{\AA}$ thick and a chemically vapor-deposited Si_3N_4 layer approximately $1000\text{\AA}$ thick. Either single crystal AgCl or hot pressed AgCl-Ag as the ion-sensitive membrane is mounted on the Si_3N_4 gate insulator and extended up to the field insulator to provide the required sensitivity for ion activities. The threshold voltage of these devices, including both the reference electrode potential and interfacial potential is within a range of $-1\sim -1.5\text{ V}$ and the transconductance is about $500\text{ }\mu\text{mho}$.

The electrochemical response of the constructed device are excellent with respect to the temperature change and noise compensation, compared with the ion-selective electrodes; the lifetime and stability are also satisfactory.

1. 緒 言

前報において¹⁾, 著者らが製作したイオン感応性電界効果トランジスタ (以下 ISFET と略記する) が水素イオンに選択的に応答し, 超小型の pH センサーとして使用しうることを示した。ISFET のゲート部を特定のイオンに選択的に感応する膜で被覆することにより, 各種のイオンに感応する超小型イオンセンサーの製作が原理的に可能である。Moss ら²⁻⁴⁾ および Esashi ら⁵⁾ は, ISFET のゲート部にバリノマイシンまたはドデシルフォスホネイトをイオン感応物質とし, ポリ塩化ビニルを

マトリックスとして溶媒成型することにより, カリウムイオンまたはカルシウムイオンに選択性を有する素子を製作し, 血液中のそれらのイオン濃度を測定している。また, Shiramizu ら⁶⁾ は, 塩化銀—硫化銀混合粉末をシリゴムで溶媒成型した感応膜を有する ISFET により, 人体の汗の中の塩化物イオン濃度を測定している。

上記の研究は医用を目的としており, 感応膜の製作が溶媒成型法によるため測定中に感応物質がマトリックスより溶液中に浸出したり, 膜自体が劣化し, 長期の使用に耐えないことも指摘された。

著者らは ISFET を化学工場プロセスにおける各種イオン濃度の自動制御や環境イオン濃度の連続監視に応用

*工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

する目的で一連の研究を行なっているが, ISFET を用いると測定系への入力が高インピーダンスに変換でき, かつ, 温度補償も容易となるから測定装置が簡略化されたとともに, 従来の装置で連続運転時に問題となっていた検出端から測定系の入力端に至るリークやノイズの問題が解消または緩和されるという利点もある。

本報では, 小型で長期の使用に耐える素子を製作することを目的とし, ISFET のゲート絶縁膜上に固体状態のイオン感応物質を固定する方法を試み, これを銀および塩化物イオンの測定に適用した。本研究に使用した ISFET はゲート部分のみを感応膜でおおった従来の構造と異なり, 任意の大きさの感応膜に FET のゲート部分を直接接続した構造であるため, 予め成型した各種の感応膜が使用でき寿命も長いという利点がある。試作 ISFET 素子の出力感度, 応答速度, 他種イオンの影響, 寿命性能などを調べ, これを従来のイオン選択性電極と比較検討した。

2. 実験方法

2.1 ISFET の構造と製作方法

本実験に使用した塩化銀固体膜を有する ISFET 素子の構造概略図を図 1 に示す。FET 素子の詳細な構造および製作方法は前報¹⁾とほぼ同様である。FET は $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ の p 型シリコン単結晶チップ上にチャンネル長 $16\text{ }\mu\text{m}$, チャンネル巾 $350\text{ }\mu\text{m}$ の n チャンネル空乏型 FET が製作されている。ゲート絶縁膜は $1000\text{ }\text{\AA}$ の SiO_2 と $1000\text{ }\text{\AA}$ の Si_3N_4 の 2 層膜から成る。ゲート絶縁膜上に塩化銀固体感応膜を導電性樹脂により固定し, 感応膜を除く外縁部をエポキシ樹脂で封止した。塩化銀感応膜の形成には次の 2 つの方法を用いた。

a) 溶融法で結晶化させた塩化銀の単結晶を $1.5 \times 1.5 \times 1\text{mm}$ に切り出したもの。

b) 掘場製の塩化銀—銀固体膜²⁾ (塩化銀 92wt% と銀粉 8wt% を混合し, $120 \sim 140^\circ\text{C}$ で $3000 \sim 5000\text{kgf/cm}^2$ で $10 \sim 15\text{min}$ 間加圧成型) を a) と同じ寸法に切り出したもの。

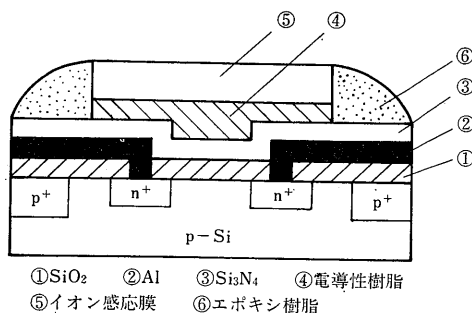


図1 ISFET 構造の模式図

2.2 応答特性の測定

塩化銀固体膜 ISFET の静特性は前報と同様の回路で測定した。ゲート電圧は測定溶液中の比較電極を経て供給される。比較電極には飽和カロメル電極を使用し, ドレイン電流は $1\text{k}\Omega$ の標準抵抗を用いてデジタル電位差計 (Orion 社製 801A 型) で測定した。

検量線の測定は, ソースフォロウ回路によりドレイン・ソース間電圧およびドレイン電流を一定に保ち, 測定溶液の濃度変化によるゲート電圧の出力変化を測定した。測定標準液は塩化ナトリウムおよび硝酸銀を用いたが, それぞれ 10^{-2}mol/dm^3 以下の濃度ではイオン強度を揃えるために, 10^{-3}mol/dm^3 硝酸カリウムに溶解して調製した。なお, 測定は暗箱中で $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ で行なった。

応答速度は電氣的応答速度と濃度変化による応答速度を測定した。後者の測定にはノズルジェット法³⁾を採用した。被検液の濃度変化による出力電圧の変化分をデジタルストレージオシロスコープ (エヌエフ回路設計社製 DS-332 型) および X-Y レコーダで測定した。

3. 実験結果および考察

図 2 は試作 ISFET 素子の出力特性および伝達特性を 0.1mol/dm^3 の塩化ナトリウム溶液中で測定した結果の一例を示したものである。このとき, ドレイン電流を制御するゲート・ソース間電圧には比較電極の電位と感応膜と溶液の界面で生ずる Nernst の電位が含まれる。図 2 より本試作素子の静特性は通常の MOSFET と同様の特性を示すことがわかる。また試作素子の閾値電圧は $-1 \sim -1.5\text{V}$ の範囲であり, 相互コンダクタンスは約 $500\text{ }\mu\text{mho}$ であった。これらの値は FET の設計寸法と製作方法によってほぼ決まり, 塩化銀感応膜の寄与は小さい。

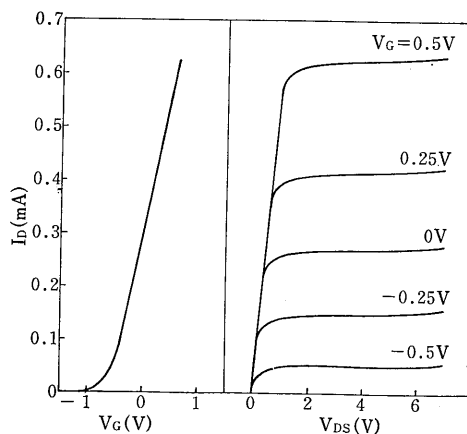


図2 ISFET の静特性

図3はソースフォロウ回路により銀および塩化物イオン濃度と試作素子の出力電圧の関係を測定した結果を示したものである。測定は銀イオンに対して硝酸銀溶液、塩化物イオンには塩化ナトリウム溶液中で行なった。ドレイン・ソース間電圧を2Vで一定としたが、この値は図2の出力特性からわかるように、ドレイン電流の飽和領域に当たっている。図3の関係はドレイン電流値によって各曲線が平行に移動することを確認した。ドレイン電流を3.5mAで一定としたのは出力電圧が0V付近になるように便宜的に選んだものである。

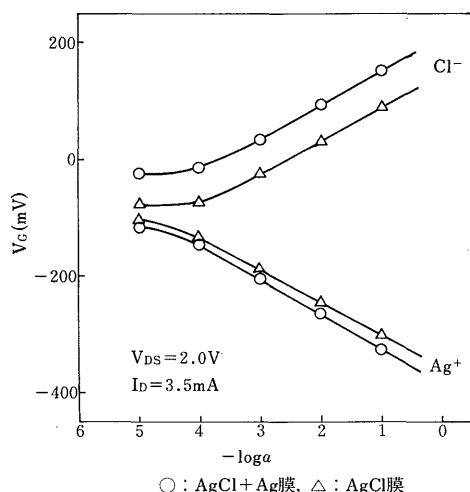


図3 銀および塩化物イオン濃度と出力電圧

被検液濃度と出力電圧の関係は、イオン感応膜と溶液中のイオンの間の電気化学的平衡関係によって界面電位が決まり、銀イオンおよび塩化物イオンに対してそれぞれ次のNernstの式によって表わされる。

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}, \quad E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

上式で E_0 は標準電極電位、 a はイオンの活量を示す。上式より、銀および塩化物イオンの活量が一桁の変化に対して25°Cで界面電位が59mV変化し、その勾配は正負イオンによって逆になる。図3の実験結果より本試作素子では銀および塩化物イオン共に、ほぼ 10^{-4}mol/dm^3 の濃度まで上のNernstの関係が成立し、その感度は57~59mV/decadeであった。溶液濃度が 10^{-4}mol/dm^3 以下では塩化銀の溶解度または溶液中の微量不純物イオンに起因して直線性からの離反が観測された。感応膜の形成法による応答感度の差異はほとんど認められなかった。

図4は塩化物イオン濃度が 10^{-2}mol/dm^3 の標準液のpHを変化させたときの出力電圧の変化を測定したもの

で、pHが2から11.5の範囲で出力電圧はpHに影響されないことがわかる。また、被検液中の他種イオンの出力電圧に対する影響も通常のイオン選択性電極と顕著な差異は認められなかった。

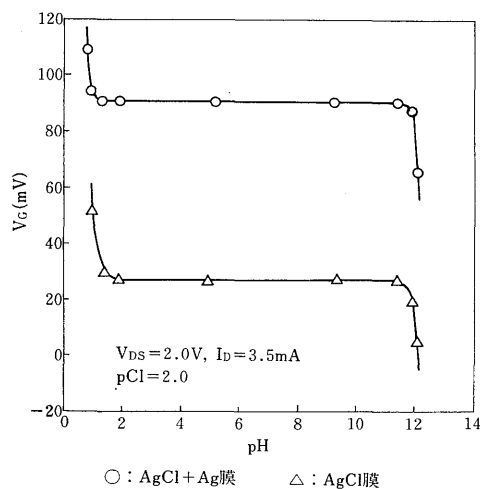


図4 出力電圧に対するpHの影響

図5は本試作素子の濃度変化に対する応答速度を測定したものである。測定法は、まず、一定濃度の溶液を一滴だけ感応膜表面に付着させ、毛細管塩橋および比較電極を経てISFETのゲート・ソース間に一定の電圧を印加してドレイン電流を測定する。つぎに、異なる濃度の溶液をノズルより感応膜に吹きつけて速かに溶液を置換し、その間のドレイン電流の変化をデジタルストレージオシロスコープで測定する。ノズルからの置換液の流速は20ml/sec, 線速3.8m/secであった。

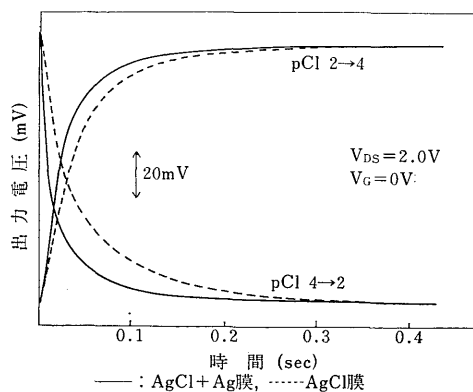


図5 濃度変化に対する応答速度

感応膜が塩化銀-銀加圧膜の場合、塩化物イオン濃度を 10^{-4} から 10^{-2}mol/dm^3 に変化させたときの65%応答に要する時間は200msec, 90%応答で700msec, 100

%応答に 20~30sec を要した。一方, 10^{-2} から 10^{-4} mol/dm³ に変化させた場合は, 濃度増加方向の変化より 30~50% 程度応答速度が遅くなることが観測された。また, 塩化銀結晶膜は加圧膜よりいくらか応答速度が遅かったが, この原因は膜の内部抵抗が加圧膜より大きいことによると思われた。本素子のゲート部へのパルス電圧 (1KHz で立上り 0.15 μ sec) 印加による電気的な応答速度は 12~15 μ sec と測定された。一方, Si₃N₄ 感応膜による水素イオンに対する応答速度は, 本実験とほぼ同一条件のもとで約 20msec であった。これらの結果から本素子の応答速度を律速する因子は感応膜と溶液界面にあり, さらに, イオンの置換速度よりもそれに続くイオン平衡のおくれが応答速度を律速すると考えることができる。

本研究で製作した ISFET は感応部が小型で, かつ FET と感応膜が一体化したことにより, 感応膜が高抵抗または絶縁物でも測定系への入力が低インピーダンスに変換され, 検出端から入力端に至るリークやノイズの問題が解消されるため測定装置が簡略化された。また, 被検液の温度変化による出力の温度応答が速やかとなり, 温度補償が容易になるとともに, 被検液の温度変化に対する測定精度が良くなることも認められた。素子寿命に対しては現在 2 ヶ月間連続試験中であるが, いまだ異常は認められない。

4. 結 語

化学工場プロセスにおける各種イオン濃度の自動制御や環境イオン濃度の連続監視用に適した新しい型の ISFET を提案し, これを銀および塩化物イオン濃度の測定に適用した。本素子の FET の部分は IC 技術により製作され, そのゲート絶縁膜は熱酸化 SiO₂ と化学気相成長 Si₃N₄ の二層膜からなり, チャネル長 16 μ m,

チャネル巾 350 μ m の n チャネル空乏型動作態である。

ISFET は FET のゲート絶縁膜およびフィールド絶縁膜上にわたって任意の大きさの固体状態の感応膜を直接接続して固定した構造となっている。イオン感応膜には塩化銀単結晶膜および塩化銀—銀加圧成型膜を用いた。

本素子の電解質溶液中における閾値電圧は -1 から -1.5V の範囲であり, 相互コンダクタンスは 500 μ mho であった。本構造の ISFET 素子の電気化学的応答特性のうち, 出力感度, pH の影響, 応答速度などは従来のイオン選択性電極とほとんど変わらなかったが, 感応部が小型になったことと, FET と感応膜が一体化したことにより, 被検液の温度変化による出力の温度補償が容易となり, かつ, 測定系への入力が低インピーダンスに変換された。したがって従来の装置で連続運転時に問題となっていた検出端から測定系の入力端に至るリークやノイズの問題が解消され, メンテナンスフリーの測定系の実現と長期の寿命が約束された。

文 献

- 1) 岡田勝, 稲熊正, 古田慎作, 松下寛, 中部工大紀要, 14 A 191 (1978)
- 2) S. D. Moss, J. Janata. and C. C. Johnson, *Anal. Chem.*, 47 2238 (1975)
- 3) P. T. McBride, J. Janata, P. A. Conte and S. D. Moss, *Anal. Chim. Acta.*, 101 239 (1978)
- 4) S. D. Moss, C. C. Johnson and J. Janata, *IEEE Trans. Biomed. Eng. BME-25* 49 (1978)
- 5) M. Esashi and T. Matsuo, *ibid*, BME-25 184 (1978)
- 6) B. Shiramizu, J. Janata and S. D. Moss, *Anal. Chim. Acta.*, 108 161 (1979)
- 7) 青海隆, 電気化学 46 343 (1978)
- 8) E. Lindner, K. Toth and E. Pungor, *Anal. Chem.* 48 1071 (1976)