

Graduate School of Advanced Science and Engineering
Waseda University

博士論文審査報告書
Doctoral Dissertation Review Report

論文題目
Dissertation Title

Ion Sensors Using Diamond Field-effect Transistors

ダイヤモンド電界効果トランジスタを利用したイオンセンサ

申請者
(Applicant Name)
Yu Hao CHANG
張 育豪

Department of Nanoscience and Nanoengineering Research on Nano-device

July, 2023

pH計測は、化学や医療分野にとどまらず、食品産業、環境および家庭での使用に拡大している。一般に、pHセンサはガラス電極であり、高精度での化学検査や環境測定に普及されているが、ガラスは割れやすく、食品や家庭等には適さない。これの代替となるpHセンサとして、電界効果トランジスタ（FET）のチャネル表面にpH感応性を持たせたイオン感応FET（ISFET）が、シリコン（Si）半導体の基本技術を利用して開発され、それなりの精度でpHセンサの要求を満たし、利用されている。pH検出の原理は、FETチャネルの表面ポテンシャルが電解質中のイオンにより増減し、これがチャネルを流れるキャリア増減に反映され、高速応答のリアルタイム検出を可能としている。さらなる高感度、微細化、低コスト化、広領域応用のため、Siナノワイヤー、炭素系半導体（ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、グラフェン、有機半導体等）、化合物半導体など、さまざまな材料がFETセンサのチャネル材料として、検討されている。生体や食品等に影響を与えにくい炭素系FETでは早大が初めてpHセンサをダイヤモンドにて作成している。検出特性を改善するために、チャネル表面上に異なる種類の官能基にて表面修飾を行うが、炭素系半導体材料は、Si-ISFETとは対照的に、ゲート絶縁膜を必要としない。直接、炭素表面を化学修飾することが可能で、電気二重層容量を利用したダイヤモンドあるいはグラフェン電解質溶液ゲート（SG）FETでは、相互コンダクタンスが高いため、イオンに対する電流感度が向上する。特にダイヤモンドは広い電位窓（3-4 V）を有し、2-3 Vの電圧範囲での計測が可能である。

一方、検査プローブは局所的な検査に向くが、環境計測、プラント、食品工場検査や調理では、容器全体の大面積でのpH計測や他の化学センシングも必要である。ステンレス容器を利用した大面積センシングは、これまで実施例がない。これには、作用電極としての容器のpH感応性を確認し、FET側をpH非感応性にすることが求められる。pH非感応性は参照電極の代替にもなりうる重要な性質である。一般に、被験溶液の汚染が懸念されるAg/AgCl等の参照電極は食品検査、調理には適用しにくい。FET側のpH非感応性と大型の作用電極にpH感応性を持たせば、参照電極なしで、大面積のpHセンサが可能となる。

本論文は以下の5章から構成されている。

第1章 Introductionでは、この論文の基礎を築くために、異なる表面改質を備えたダイヤモンド SGFET の背景について説明している。ダイヤモンドは、バイオセンシングおよび pH センシングにおいて優れた性能を示すが、それは炭素の化学的不活性、生体適合性、表面の簡単な化学修飾などに依存すると述べている。SGFETのバイオセンサとpHモニタリングの研究動向についても紹介している。ダイヤモンド表面での水素、酸素、窒素などのさまざまな終端構造を利用した20mV/pH から60mV/pHの範囲でpH感応性結果がまとめられている。一方で、ダイヤモンド表面がC-F結合で被覆されるフッ素化ダイヤモンドSGFETでのpH非感応性の効果について述べている。

第2章 Fluorocarbon Thin Film Diamond SGFETs for pH Sensingでは、フッ化炭素膜でダイヤモンド表面が被覆されたチャネルのSGFETでのpHセンシング結果につ

いて、まとめている。第1章でも述べたようにダイヤモンド表面チャネルが単層のC-F結合で被覆された場合、pH感応性が極めて低いSGFETとなる。一方、フッ化炭素ガスをプラズマ分解にて薄膜上に堆積させる技術がある。本章では、この薄膜形成技術にて、ダイヤモンド表面にフッ化炭素膜を堆積させ、フッ化炭素膜/ダイヤモンド界面でチャネルを形成したSGFETにて、高いpH感応性が得られている。しかも、そのpH感応性がポテンシオメトリックpHセンサの最大値とされる59.1mV/pH(ネルンスト応答)を超えるものであった。ネルンスト応答を越えた理由として、下地面積の数倍はあるフッ化炭素膜の表面積を考察している。フッ化炭素表面のC-F₃結合、C-F₂結合、C-F結合のそれぞれをX線光電子分光(XPS)で詳細に確認することで、フッ化炭素膜の細孔等による表面積の増大を見出している。細孔の増大がpHを決定するオキソニウムイオン(H₃O⁺)の侵入による吸着数の増大で、FET閾値電圧の大きな正シフトをもたらし、ネルンスト応答を超えるポテンシャルの変化をもたらしたと結論づけている。pH検出機構にとって重要な学術的な知見と言える。

第3章 All-Solid-State pH Sensing System Using Fluorine-Terminated Diamond SGFETs and Stainless Steel Vessel Gateでは、pH非感応性ダイヤモンドFETと作用電極としてのステンレス容器内面のpH感応性を利用し、大面積のpHセンシングを可能とした結果をまとめている。ステンレス表面が電極としてpH感応性があり、これをSi-ISFETの拡張ゲート電極、つまり作用電極として利用したプローブ型pHセンサが商品化されている。本研究では、FETゲート電極が拡張されたプローブではなく、液体電解質を介して対向した作用電極としてステンレス容器内壁の利用を提案している。この場合、FETセンサ側にpH感応性があるとステンレス容器内壁のpH感応性と相殺され、FET型pHセンサが全くpH感応性を示さないことになるはずである。まず、この検証をpHに対しネルンスト応答するSi-ISFETとステンレス容器間にて実施し、pH感応性が1mV/pH以下で感応性が非常に少ないことを確認している。さらに、ダイヤモンド表面をフッ素終端ないし水素終端してpH感応性を1mV/pH以下にし、ステンレス容器内壁を作用電極とした場合、-54mV/pHという逆向きのネルンスト応答に近い値を示し、FETセンサ側のpH感応性の有無に関し、予測された結果を得ている。この作用電極側が逆向きのネルンスト応答する理由をトランジスタ回路で利用される小信号等価回路モデルにて、分かりやすく説明している。pHの1から14の変位は電位変化にして1V弱であり、pH変化(電荷変化源)は小信号入力と捉えられる。この電荷変化源(ΔQ)が、電気二重層容量(C)と半導体表面容量の間、同時に電気二重層容量とステンレス容器内壁表面の間の2箇所が存在すると仮定している。半導体表面およびステンレス容器内壁がともに同程度のpH応答する場合、電荷変化源/電気二重層容量($\Delta Q/C$)を2個の電圧源(V)とし、重ね合わせの原理から、1電圧源の2つの独立回路を考えている。すると、2回路でFETのしきい値電圧は、負および正に同程度シフトし、これらを重ね合わせた実際の回路では閾値電圧は相殺されることを簡潔に説明している。ステンレス容器内壁のみpH応答する場合は、ステンレス容器の独立回路でのみ正方向の閾値電圧シフトであるので、逆向きのpH応答がFET側で測定できるこ

と明確に説明している。これは、電子回路での小信号等価回路解析を電解室溶液中でのイオンセンシングに適用した学術的に興味深い結果である。

第4章 Silicon-Terminated Diamond FETsでは、Si終端されたダイヤモンドをFETに適用した際のチャネル表面の光電子分光による分析結果をまとめている。Si終端では水素終端と同様に良好なFET動作が得られるが、その界面でのC-Si結合に関する詳細な解析は行われていなかった。本研究では光電子分光法にてC-Si結合によるC1sのシフト量からCとSiの配位が温度やプラズマ環境等により、C-Si、C-Si₂、C-Si₃、C-Si₄と変化することを議論している。また、この表面の電解質溶液中でのFET特性について言及している。これらの情報は新たなFETが開発されているSi終端ダイヤモンド表面にあつて表面科学の点から貴重な情報をもたらしている。

第5章 Conclusionでは、本論文の結論ならびに将来展望が述べられている。

本論文で得られた結果をまとめる。フッ化炭素膜の感応チャネルを有するダイヤモンドSGFETにあつて、ネルンスト応答を超える高感度pHセンシングを発現し、この結果をC-F結合の配位数から表面積が増大している知見を得て、これがネルンスト応答を超える感応性につながることを明らかにした。また、大面積でのセンシングとしてステンレス容器内壁を利用するという新たな発想により、ダイヤモンド表面のpH非感応面であるフッ素終端表面や水素終端表面のSGFETを利用し、高感度で大面積のpH検出を可能としている。この新たなpH検出方法にあたり、電解質溶液中のイオン挙動の解析に電子回路の等価回路モデルを巧みに利用している。以上、本論文は、ダイヤモンド表面の修飾を検討し、炭素系FETセンサに利用したものであり、表面科学、電子デバイス工学、センサ工学の立場から学術的にも応用面でも価値のある結果が得られており、博士（工学）に相応しいものと認める。

2023年7月

審査員（主査） 早稲田大学教授 工学博士（早稲田大学） 川原田 洋

早稲田大学教授 博士（工学） 早稲田大学 谷井 孝至

早稲田大学名誉教授 工学博士（東北大学） 庄子 習一

九州大学教授 博士（工学） 九州大学 末廣 純也