



白金ナノ粒子を用いた電界効果トランジスタ型センサの水素応答特性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2020-03-23 キーワード (Ja): キーワード (En): Gas sensor, Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (MOSFET), Platinum particle 作成者: 福田, 永, 夢田, 芳広 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00010173

白金ナノ粒子を用いた電界効果トランジスタ型センサ の水素応答特性

福田 永^{*1}, 多田 芳広^{*2}

(原稿受付日 令和元年 7 月 1 日 論文受理日 令和 2 年 2 月 20 日)

Response to Hydrogen in Field-effect Transistor Sensor with Platinum Nanoparticles

Hisashi FUKUDA and Yoshihiro TADA

(Received 1st July 2019, Accepted 20th February 2020)

Abstract

A novel device based on nanometer size platinum (Pt) on the gate electrode of metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (MOSFET) for detecting hydrogen (H₂) gas was fabricated. The operation characteristics of the device for the detection of H₂ gas presents as a function of H₂ gas concentration. The drain current in the output characteristics of the MOSFET increased rapidly depending on the H₂ gas concentration. It was possible to detect 1,000 ppm for H₂ gas at room temperature. A model was proposed to explain the operation. The sensing mechanism of the device is supported well by the experimental data.

Keywords : Gas sensor, Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (MOSFET), Platinum particle.

1 はじめに

我々が日常生活を送るにあたり、ガスは必要不可欠なものとなっている。一般に使用されているガスには爆発性、有毒性を有し、わずかな漏れが人体を危険にさらすものも少なくない。また、ガスには、匂いなどの人の感覚器官ではその種類や濃度を察知できないものがある。そこで人の感覚器官に代わり正確にガスの種類や濃度を測定するガスセンサが必要となる(1)-(6)。人が感知できないガスの一つに水

*1 室蘭工業大学 もの創造系領域

*2 現 ディップソール株式会社研究技術開発本部電子材料事業部

素 (H_2) が注目されている。水素の特徴として、以下の点がある。分子量が小さくガス密度が最小のため、最大の拡散性を持つ。爆発範囲が非常に広い(空气中で4~75%) また、着火のエネルギーが極めて小さい(0.02mJ)。水素は、燃料電池などに使用され、また近い将来燃料電池は自動車とスマートハウスの主電源として位置づけられると考えられている。そのため、微量の水素を正確にかつ迅速に検知できるセンサが必要になる。本研究では、従来、主として北欧で活発に研究が進められている電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistor ; FET) をベースとし、FET ゲート部に白金(Pt)ナノ粒子を塗布し感応膜とした新しいタイプのセンサを開発し、Pt 膜の水素吸着特性を FET の動作を通して評価した。具体的には水素暴露によるドレイン電流変化について調べた。FET センサの特徴としてゲート電極上の感応膜を選択することで、安定に種々のガスが検知可能であり、また感応膜が増幅器と直接接合しているため集積化が容易となる。またナノサイズの微粒子を用いたことにより、吸着量の増大と反応性の向上および室温での動作が可能となる MOSFET 型センサは最近ではバイオセンサとして進化している(7)-(8)。がん、感染症、精神・神経疾患など多くの疾患には、特定のタンパク質などの生体関連物質の存在が関与していることが知られている。そういった病気の原因となる物質や病気になると現れる物質 (バイオマーカー) の血液、尿、あるいは組織中の濃度を測定するバイオセンサの開発は、高度医療診断・臨床検査や健康管理・予防医療に役立つ計測機器の根幹として非常に大きな意味を持つ。東京大学では、高感度化に加え小型化や集積化にも利点を有する MOSFET を基幹デバイスとし、界面ナノ設計に基づく高性能なバイオセンサの提案と開発を行っている。

2 実験方法

チョクラルスキー成長により結晶成長した面方位 (100) のホウ素ドーピングシリコンウェハ (抵抗率 5 ~ 10 $\Omega \cdot \text{cm}$) を 1.5×1.5 cm角にカットしたものを基板として用いた。試料は、RCA 洗浄により表面に付着した有機物および金属を除去した上でデバイスを作製した。はじめに、素子と素子とを電氣的に分離するフィールド酸化膜を 800 nm の厚さになるようウエット酸化法を用いて形成した。次に、フォトリソグラフィおよびエッチング技術を用いてフィールド酸化膜を一部開口し、リン(P)の熱拡散によりソースとドレイン領域 (チャンネル長 30 μm になるよう設計) を形成した。次に、10 nm 厚のゲート酸化膜をドライ酸化法により形成した。ゲート電極形成は、アルミニウムを基板全面に蒸着し、レジストをマスクとしてソースおよびドレインのコンタクト部、およびゲートのパターンニングを同時に行った。その後、Pt ナノ粒子をゲート部に積層した。Pt 堆積に使用した溶液は、ナノ白金分散液 (株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ製) であり、濃度が 10mM であり、平均粒子径は 1~6 nm である。溶媒は水とエタノールの混合液で、分散液は、PVP(ポリビニルピロリドン)である。これをパルスインジェクター装置を用いてインクジェットさせて噴射し、ゲート上に積層して電極パターンを形成した。このようにしてチャンネル長 30 μm 、チャンネル幅 2.25 μm の金属 - 酸化膜 - 半導体(Metal-Oxide-Semiconductor:MOS) FET 型水素センサを作製した(9)-(10)。センサの断面図を図 1 に示す。最初、高周波 C-V メーターを用いて MOS のキャパシタンスを測った。次にゲート電圧を固定し、ソース・ドレイン間電圧を変化させた際のドレイン電流を測定した。アクリル製の密閉容器にセンサを入れ、注射針を用いて H_2 ガスをアクリル製デシケータ内に導入した。Pt を塗布した表面は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。

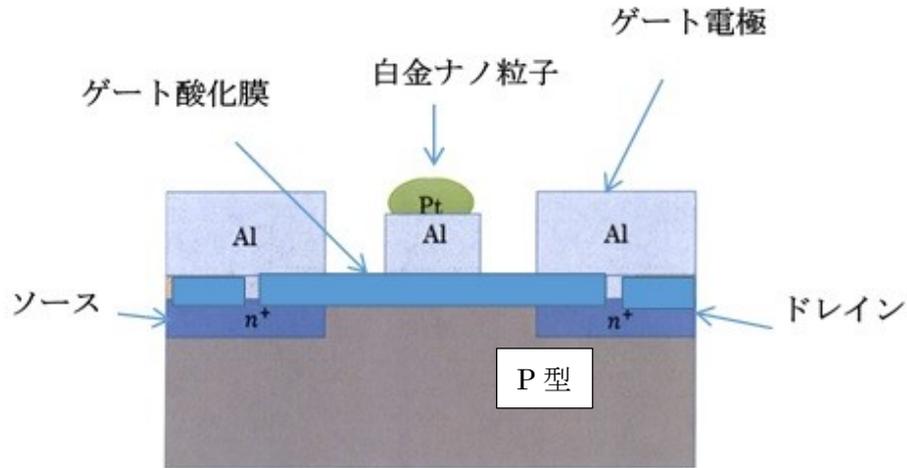


図1 MOSFET 水素センサの断面図

3 実験結果および考察

図2は、Alゲート電極上にインクジェット法により形成したPtナノ粒子表面のAFM画像を示したものである。図に示したように粒子が重なり合って薄膜を形成していることが確認された。表面粗さ(Ra)は5.3nmであった。このように、実効的に表面積の大きな膜構造が得られた。

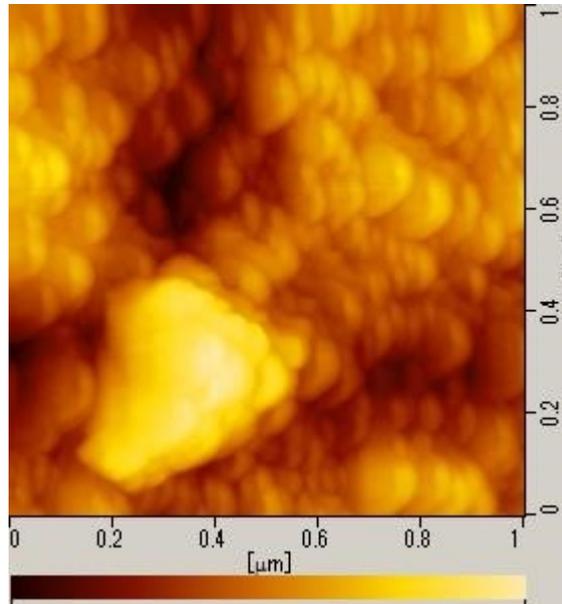


図2 AFMによる微粒子白金の表面形状

MOSFET型センサの動作特性を測る前に、MOSキャパシタでの容量 - 電圧 (C-V) 特性の水素濃度依存性について調べた。図3に示すように、水素濃度が1,000 ppmから40,000 ppmにかけて、C-V特性が平行にシフトしていることがわかる。この結果から、水素の爆発下限まで測定可能なことから漏れ検知用酸素ガスセンサとして動作可能なことが確認された。

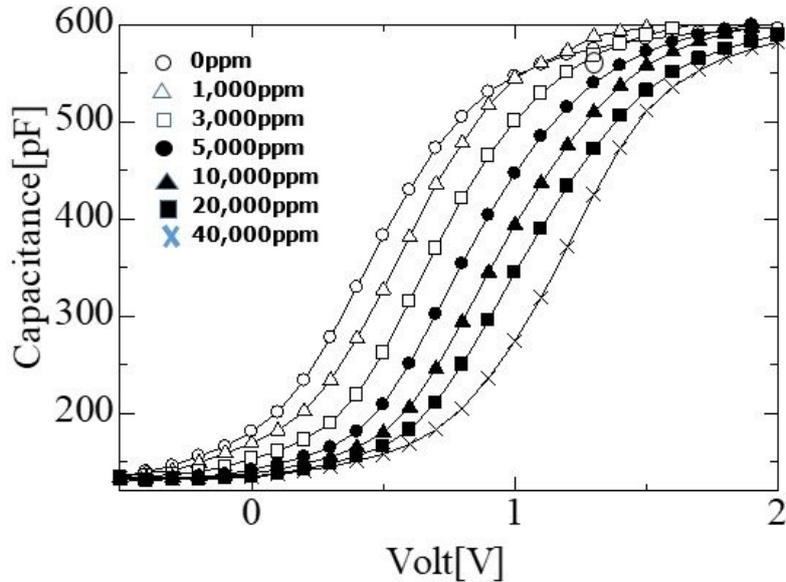


図3 MOS キャパシタの C-V 特性における水素濃度依存性

次に、作製した MOSFET 型センサの出力特性を図 4 に示す。測定は、室温 (27°C)、空气中、光の当たらない状態で行った。ゲート電圧が $V_g=0\sim 3.0$ V までの範囲で、1 V 刻みで、ソース・ドレイン間電圧 (V_{ds}) を、0~5 V 変化させた際のドレイン電流 (I_d) を測定した。 $V_g=0$ V では電流がほとんど流れず、 V_g が 0 V より大きい場合には、 V_g の増加に伴い I_d が直線的に増加し、やがて電流値が飽和する傾向を示していることがわかる。このことから、エンハンスメント型 n チャネルの MOSFET として動作していることがわかる。また伝達特性からしきい値電圧 (V_{th}) は、0.8 V であった。これより作製した MOSFET においてリーク電流が極めて微小であり、またドレイン電流が飽和することからセンサとして機能することがわかる。このことから、水素ガスの吸着による微小な電流変化を観察するために必要な条件を有していると判断した。

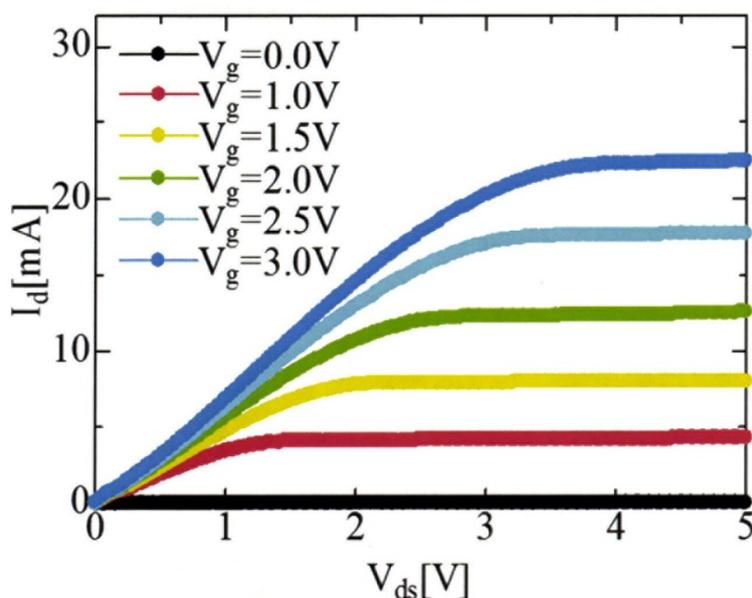


図4 MOSFET 型センサの出力特性

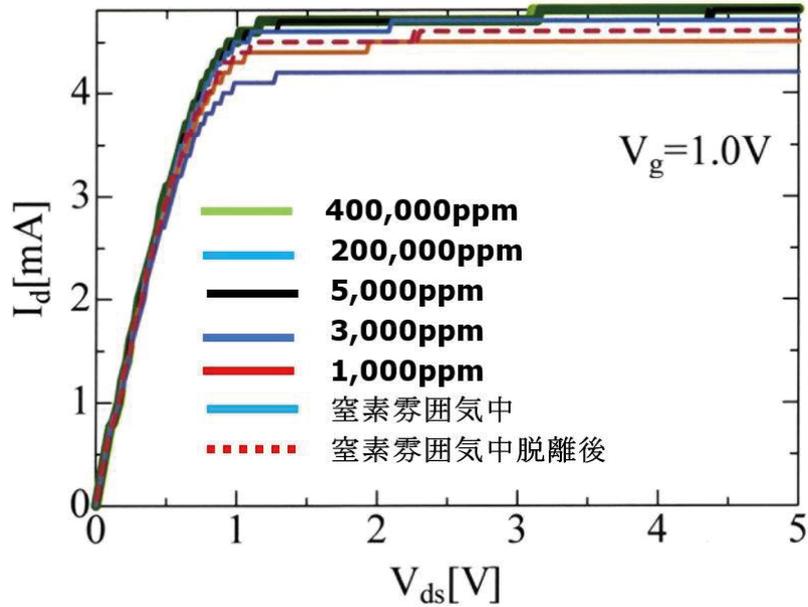


図5 MOSFET 型センサの出力特性における水素濃度依存性

水素導入後における出力特性の変化を図5に示す。水素導入量が増えるにつれて飽和領域の I_d の増加が見られた。1,000ppmの濃度において感度が得られている。また、水素の導入量が5,000ppmを超えてから電流値の上昇が見られなくなったことから、5,000ppm付近で水素に対する反応が飽和したと考えられる。

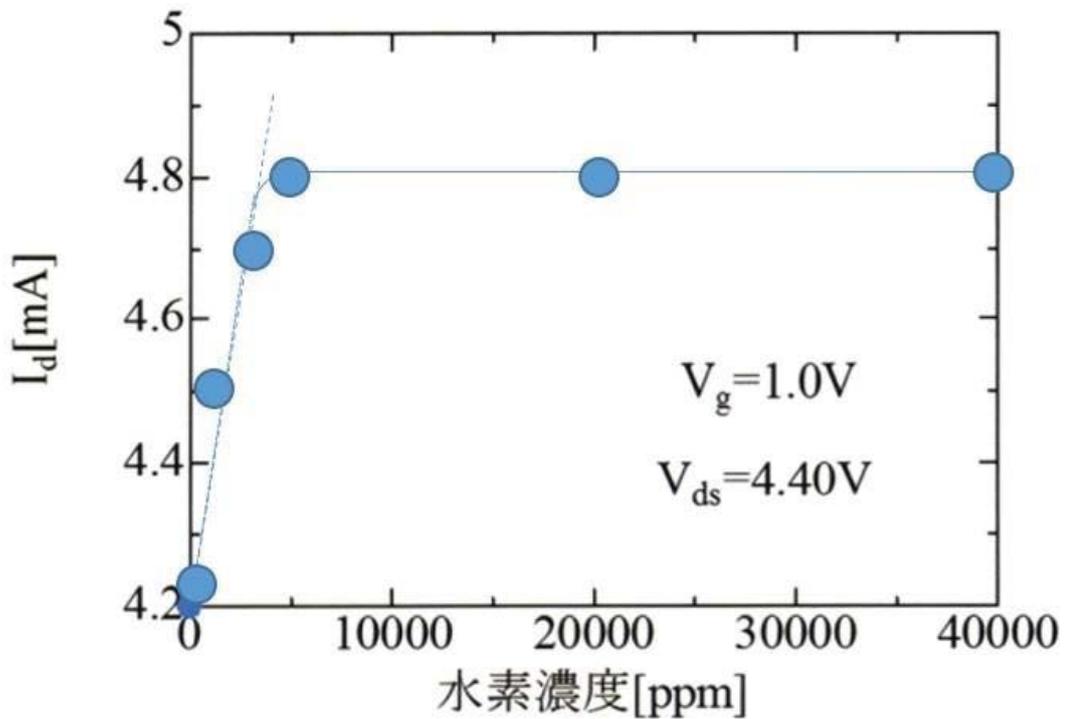
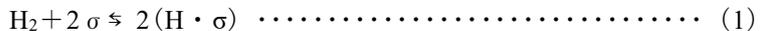


図6 飽和ドレイン電流の水素濃度依存性

図6より水素濃度が1,000ppmまでは I_d が直線的に増加していることがわかる。しかし、5,000ppmを超えると I_d が飽和する傾向を示している。水素濃度を水素分圧とみなし、吸着等温線と照らし合わせると、このように水素濃度とともに飽和する傾向があることから、吸着のタイプはラングミュア型であることがわかる。このタイプは、固体表面の単分子層で吸着が起こるものとして導かれており、化学吸着の場合に当てはまる型である(11)-(16)。ラングミュアの考え方は、一つの吸着サイトに一つの分子または原子が吸着し、そこが満席ならばそれ以上の吸着が起こらなく、吸着物質同士の相互作用はないという仮定に基づくものである。水素分子は表面の吸着サイトに吸着した後、原子状に解離し、その後Pt内部に拡散する。その後、水素原子は酸化膜/Pt界面に捕獲され電気双極子を形成する。そのことにより絶縁層（シリコン酸化膜）を通してチャネル領域の半導体表面に反転層ができ、キャリア（電子）が誘起され、それによってドレイン電流が増加するものと考えられる。一方、ゲート電圧 V_g に ΔV が加わったことに対応する。 ΔV は水素の吸着量に比例し、水素濃度に依存する。今、吸着種が表面で解離して吸着する場合を考える。金属表面に水素が吸着する場合に対応することが知られている。ここで、吸着分子を H_2 、吸着点を σ として次に示す平衡状態を考える。



一つの吸着分子が解離吸着するには空いている吸着点が隣接していなければならない、隣接する2つの吸着点が空いている確率は吸着点での被覆率を θ とすると、 $(1-\theta)^2$ である。また、解離するためには、解離している2つの吸着種が隣接していなければならない。その確率は θ^2 である。従って、吸着速度 V_a は、 P を水素の圧力とすると

$$v_a = k_a P (1-\theta)^2 \dots\dots\dots (2)$$

となる。また、脱離速度 v_d は、 $v_d = k_d \theta^2$ である。ここで、 k_a は吸着速度定数、 k_d は脱離速度定数である。平衡状態では $v_a = v_d$ なので

$$\theta = (aP)^{1/2} / \{1 + (aP)^{1/2}\} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $a = k_a/k_d$ は解離吸着平衡定数という。吸着量 V は被覆率 θ に比例するので、 V で(3)式を表すと次式が得られる。

$$V = S\theta = S(aP)^{1/2} / \{1 + (aP)^{1/2}\} \dots\dots\dots (4)$$

これがラングミュアの解離吸着等温式である。従って、吸着量の増加は、吸着表面積 S を増加すればよく、これは感応膜表面を多孔質にするかもしくはナノ粒子表面にし、実効的に吸着表面積を増加するなどで実現できる。

4 まとめと今後の方向

金属 - 酸化膜 - 半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)型の水素センサを作製し、室温でセンサの特性を調べた。ゲート部に感応膜として白金ナノ粒子を堆積させ、感応膜表面の実効的な面積を増加させることに成功した。その結果、室温で動作しかつ水素濃度が1,000ppm以下の感度をもつセンサが実現できた。MOSFET型ガスセンサの利点は、センサとなる感応部が増幅器であるFET部に直接接続しているため、集積化が容易であること、それに伴い小型・低コスト化が見込めることである。また感応膜を異なるものに置き換えれば種々のガスを選択的に検知することが可能である。今後の課題としては、セン

サ部に白金以外のナノ粒子、白金水和物などを感応膜とするセンサを作製し、これらの感応膜を持つガスセンサの特性の違いを調べる。

文献

- (1) 新田雅夫, 武田義章, 原留美吉, ガスセンサとその応用, パワー社, 1971 年
- (2) 清山哲郎, 化学センサ, 共立出版, 1985 年
- (3) 近藤精一, 石川達雄, 阿部郁夫, 吸着の化学, 丸善, 1993 年
- (4) 桜庭一郎, 半導体デバイスの基礎, 森北出版, 2001 年, p101-121
- (5) I. Lundström, M. S. Shivaraman and L. Lundkvist, Applied Phys. Lett., 26, 1975, 55, 1975
- (6) I. Lundström, Sensors and Actuators, 7, 1985, 75
- (7) 逢坂哲彌, 黒岩繁樹, 秀島 翔, 中西卓也, “電界効果トランジスタを用いたマイクロセンサー-pH センサからバイオセンサまで”, Chemical Sensors, 28, 2012, pp.8.
- (8) S. Hideshima, S. Kuroiwa, M. Kimura, S. Cheng, T. Osaka, “Effect of the size of receptor in allergy detection using field effect transistor biosensor”, Electrochem. Acta, 110, 2013, pp.146.
- (9) 笠間滉一郎, 室蘭工業大大学院修士学位論文. 1999 年
- (10) 上西龍三, 室蘭工業大学大学院修士学位論文, 2001 年
- (11) 津山哲郎, 塩川二郎, 鈴木修一, 笛木和雄, 化学センサ～その基礎と応用～, 講談社, 1982 年, p13-73
- (12) 慶伊富長, 吸着, 共立出版, 1965 年, p1-48
- (13) 宮沢久雄, 物性物理学講座 10「界面物性・格子欠陥」, 共立出版, 1963 年
- (14) 末高 浩, 金属物性基礎講座 10「界面物性」, 丸善, 1976 年
- (15) 織田 孝, 江口良友, 吸着技術, 廣川書店, 1961 年
- (16) 山添 昴, センサと化学, 化学工業社, 1982 年