

令和二年度 修士論文

電子線リソグラフィによる  
Si ナノワイヤバイオセンサの作製と  
検出感度の不純物依存性評価

指導教員 曾根 逸人 教授

群馬大学大学院理工学府 理工学専攻  
電子情報・数理教育プログラム

岡部 圭



# 目次

1. 序論.....	1
1.1. 研究背景.....	1
1.2. Si ナノワイヤセンサの検出原理.....	2
1.3. Si ナノワイヤを用いた特異的な生体分子検出の研究事例.....	4
1.3.1. Si ナノワイヤ(NW)バイオセンサによる Deng ウィルス DNA 検出.....	4
1.3.2. 当研究室での SiNW バイオセンサの研究.....	6
1.4. NW 幅と半導体 p, n 型による検出感度の依存性.....	7
1.5. シミュレーションによるドーピング濃度最適化の検討.....	10
1.6. 研究目的.....	11
2. Si ナノワイヤバイオセンサ作製.....	12
2.1. SiNW バイオセンサ作製工程.....	12
2.2. n 型 SOI 基板準備.....	13
2.2.1. n 型 SOI(silicon-on-insulator)基板作製.....	13
2.2.2. P ドープ後の SOI 基板の評価.....	14
2.3. フォトリソグラフィによる Ti 電極の作製.....	17
2.3.1. フォトリソグラフィによる電極レジストパターン形成.....	17
2.3.2. スパッタリングによる Ti 成膜.....	18
2.3.3. リフトオフによる Ti 電極形成.....	19
2.4. Ti 電極間に架橋する HSQ NW の作製.....	20
2.4.1. HSQ NW の作成手順.....	20
2.4.2. 作製した HSQ NW の評価.....	21
2.5. ソフトプラズマエッチングによる Si ナノワイヤ形成.....	25
2.5.1. ソフトプラズマエッチング装置のエッチング条件検討.....	25
2.5.2. カプトンテープでの基板固定、CF <sub>4</sub> ガス 10 Pa、 電流値 7.5 mA でのエッチング実験.....	28
2.5.3. シリコンオイルでの基板固定、CF <sub>4</sub> ガス 15 Pa、 電流値 10.5 mA でのエッチング実験.....	30
2.5.4. シリコンオイルでの基板固定、CF <sub>4</sub> ガス 15 Pa、 電流値 14 mA でのエッチング実験.....	32
2.6. アニール処理.....	34
2.6.1. アニール処理とアニール処理による Ti 電極の評価.....	34
2.6.2. アニール処理前後の I-V 特性の評価.....	35
2.7. フォトリソグラフィを用いた絶縁膜形成.....	37
2.8. 外部電極基板へのワイヤボンディング.....	38
2.9. ポリチューブの設置と基板全体の絶縁.....	39
3. 抗原抗体反応測定.....	40
3.1. SiNW の表面処理.....	40
3.2. 測定手順.....	41
3.3. 測定の結果及び評価.....	43
3.3.1. FET 特性.....	43
3.3.2. 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサを用いた生体分子の検出実験結果.....	45
3.3.3. 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサを用いた生体分子の検出実験結果.....	47
3.4. 同じ幅、異なる不純物濃度を持つ SiNW バイオセンサによる IgG 生体分子検出結果の比較と評価.....	49
4. まとめ.....	51

5. 今後の課題.....	51
6. 参考文献.....	52
7. 研究業績.....	53
8. 謝辞.....	53



## 1. 序論

### 1.1. 研究背景

近年、人類の経済発展による環境変化からアレルギー疾患を持つ患者や感染症の患者が増加している。特に昨今、全世界では新型コロナウイルスが猛威を振るっており、低濃度生体分子を高精度かつ迅速に検出可能なバイオセンサ開発が求められている。新型コロナウイルスの検査方法として、ポリメラーゼ連鎖反応（PCR 法）での検査や、イムノクロマト法を利用する抗原検査が挙げられる。これらの検査方法には、PCR 法はウイルスの持つ遺伝子配列を検出するために試薬を用いて遺伝子を増幅させ、検出装置を用いて検出するのだが、検出までに時間がかかったり、検出装置が高価であるというデメリットがある。抗原検査はウイルス自体を検出するため、検査対象に一定量のウイルスが存在しなければ検出できず、検出感度が比較的低感度であるという問題がある。そのため、それらのデメリットを解決できるさらなる高感度かつ簡便に検出が可能で安価なセンサが求められている。

現在、高感度かつ簡便に検出が可能なセンサとして、Si ナノワイヤ(NW)バイオセンサやカーボンナノチューブセンサが注目されている。特に、電界効果トランジスタ(FET)を基とした SiNW バイオセンサは、高感度かつ無標識、迅速な生体分子検出が可能であることから、臨床検査における新たなバイオセンサとして特に注目されている

## 1.2. Si ナノワイヤセンサの検出原理

SiNW センサの構造としては、2つの電極の間に半導体チャネルとしての機能をもつ Si のナノワイヤが架橋されている。その電極間に架橋された SiNW に生体分子が付着することにより電流変化が起き、検出を可能とする。図 1.1 に模式図を示す。また、図 1.2 は 1 本の SiNW の断面図である。ナノワイヤの表面に電荷をもつ生体分子(DNA など)が付着すると、ナノワイヤの空乏層の厚さが増加する。ナノワイヤ表面に負電荷の生体分子が付着した場合、n 型の多数キャリアである電子が抑制されるため空乏層の幅が厚くなり、抵抗値が増加する。ナノワイヤ表面に正電荷が付着した場合、電子が注入されるため空乏層の幅が狭くなり、抵抗値が減少する。また、p 型のナノワイヤの場合、多数キャリアは正孔になるため、負電荷が付着した場合と正電荷が付着した場合のキャリアへの働きが n 型ナノワイヤと逆になり、抵抗値の増減も逆になる。このように生体分子の電荷によって抵抗が変化するので、その抵抗変化率を測定することによって目的の生体分子を検出する。

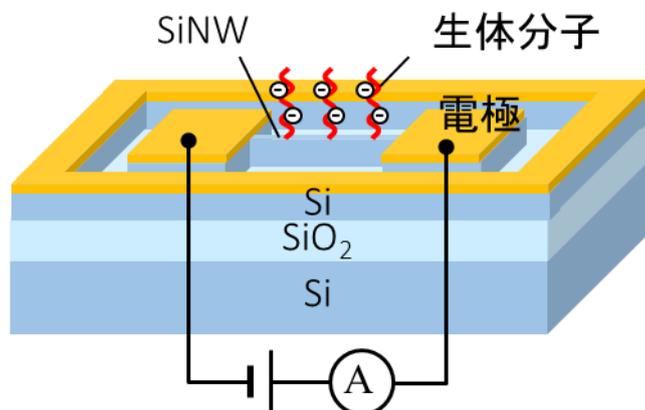


図 1.1 SiNW バイオセンサ模式図

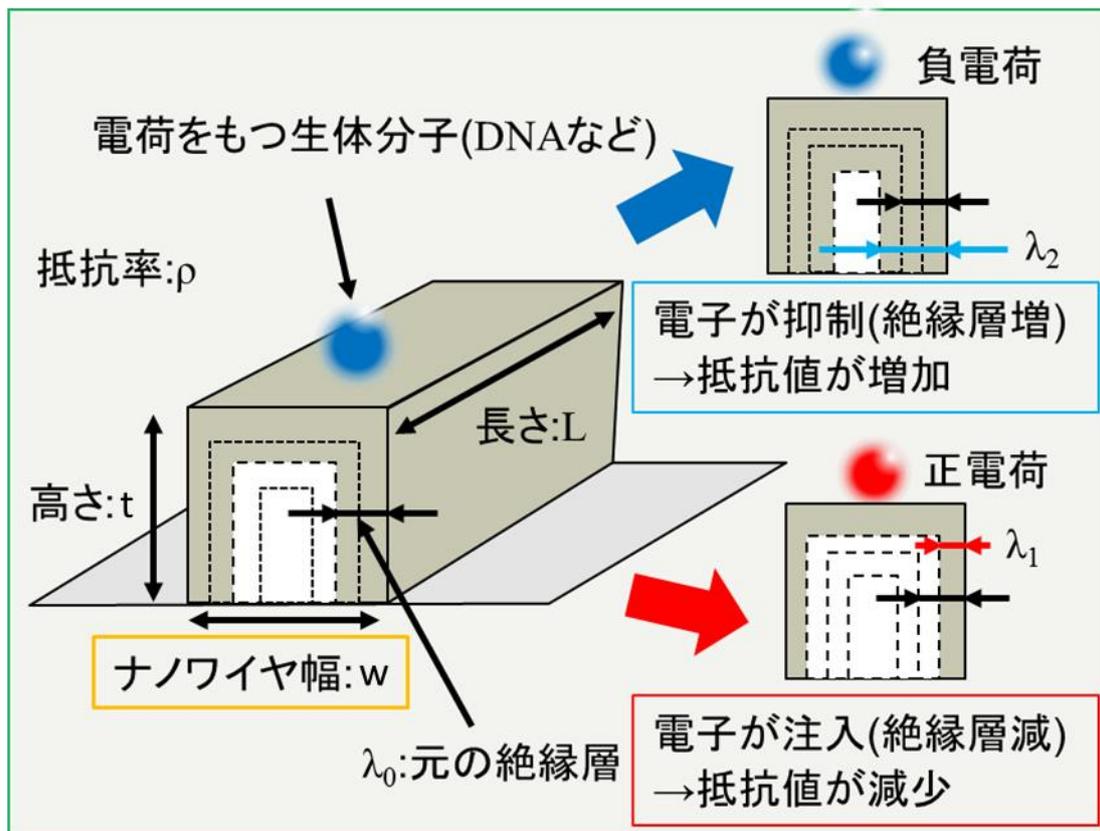


図 1.2 ナノワイヤ表面への荷電粒子付着による絶縁層膜厚の制御効果  
(n型ナノワイヤの場合)

### 1.3. Si ナノワイヤを用いた特異的な生体分子検出の研究事例

#### 1.3.1. Si ナノワイヤ(NW)バイオセンサによるデングウイルス DNA 検出

図 1.3 (A) は SiNW バイオセンサによるデングウイルス DNA の検出の概略図を示している。SiNW の両端に形成された電極が電界効果トランジスタのソース、ドレインに相当し、SiNW はチャンネルとして機能している。SiNW 上に付着させた受容体が分析物と結合し、分析物を認識することができる。この場合、SiNW バイオセンサに受容体であるペプチド核酸(PNA)を付着させたのちに、分析物であるデングウイルス DNA と反応させることにより、ペプチド核酸と一本鎖のデングウイルス DNA がハイブリダイゼーション(相補鎖結合)する。その結果、SiNW の抵抗値が変化することから、微小検出を行うことができる。図 1.3(B) は SiNW の走査電子顕微鏡 (SEM) 像、(C) は SiNW の断面図の透過電子顕微鏡 (TEM) 像である。SiNW は深紫外線リソグラフィにより形成されており、SiNW 断面の上辺底辺高さの長さは、 $49.4 \text{ nm} \times 85 \text{ nm} \times 49.6 \text{ nm}$  である。図 1.4 に濃度  $1 \text{ nM}$  のデングウイルス DNA をハイブリダイゼーションさせた前後の SiNW とその基板の  $I$ - $V$  特性を示す。SiNW の電流を見ると、ハイブリダイゼーション後で下がっていることが分かり、ナノワイヤ表面に負に帯電している DNA が付着してナノワイヤ内部でキャリアの枯渇が起こり導電性は低下し、抵抗値が増加していることが求められる。また、図 1.5 にデングウイルス DNA の逆転写ポリメラーゼ転写反応 (RT-PCR) 生成物の濃度に対する SiNW の抵抗変化率を示す。 $10 \sim 100 \text{ fM}$  の濃度に対しては、 $10 \sim 13\%$  の割合で抵抗が変化していることが確認できる。しかし、濃度  $1 \text{ fM}$  の場合はコントロールと同じとなっていて、検出できていない。したがって、ここで用いた SiNW センサの検出限界は  $10 \text{ fM}$  である。

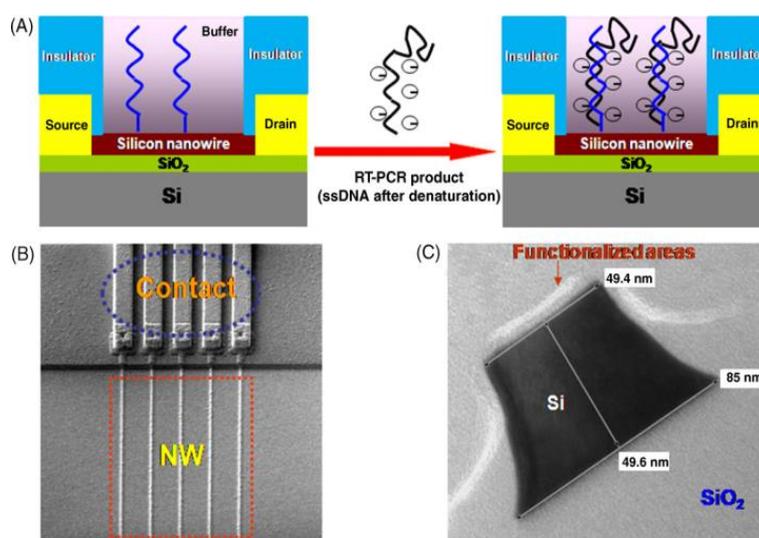


図 1.3 (A)SiNW バイオセンサによるデングウイルス DNA 検出の概略図(B)SiNW の SEM 像、(C)SiNW 断面の TEM 像 [1]

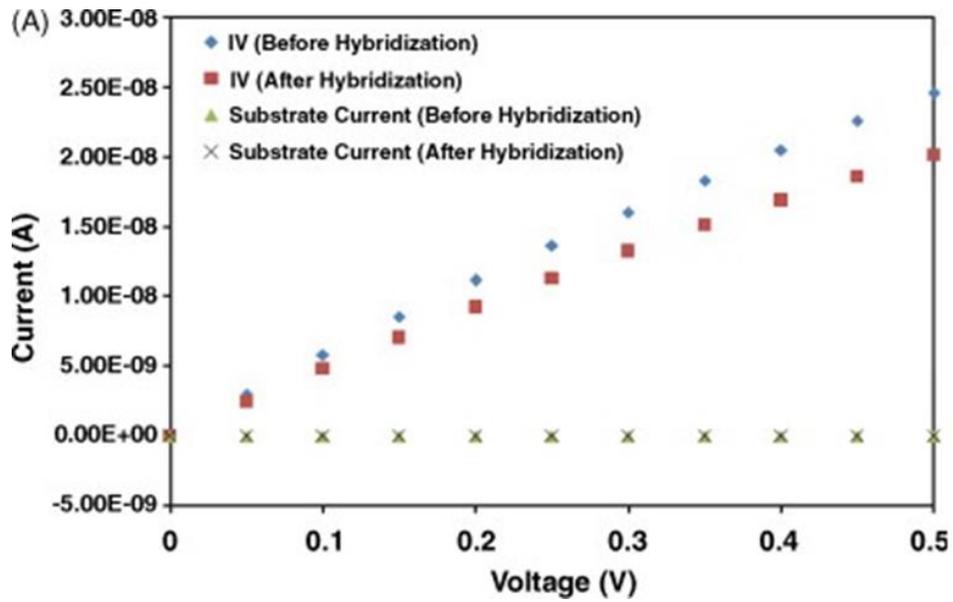


図 1.4 1 nM の Dengue ウイルス DNA におけるハイブリタイゼーション前後による SiNW の  $I$ - $V$  特性 [1]

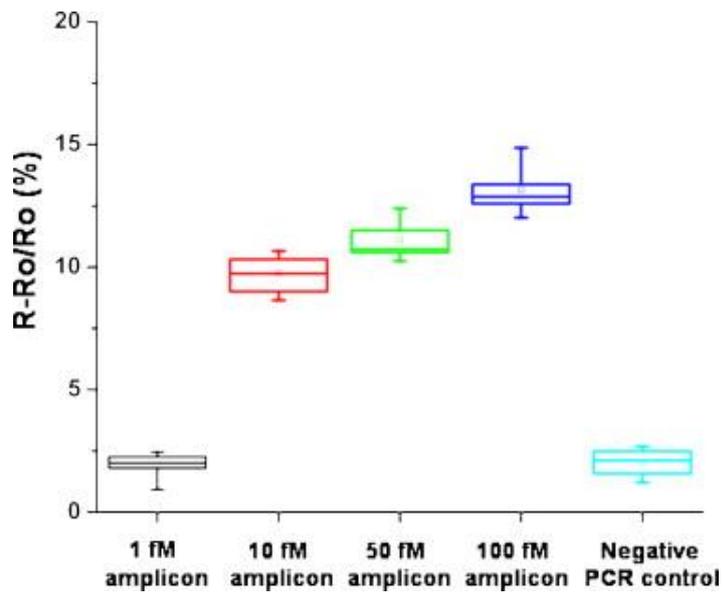


図 1.5 Dengue ウイルス DNA の RT-PCR 生成物の濃度に対する SiNW の抵抗変化率 [1]

### 1.3.2. 当研究室での SiNW バイオセンサの研究[2]

今までに当研究室では、Si 抵抗率  $0.005 \sim 0.007 \ \Omega \cdot \text{cm}$ 、ドーピング濃度  $9.0 \times 10^{18} \sim 2.0 \times 10^{19} \ \text{cm}^{-3}$  の SOI (Silicon on Insulator) 基板上に電子線リソグラフィを用いて n 型 SiNW を作製し、免疫グロブリン G(IgG) の検出に成功した[2]。EB レジスト(ZEP-520A, 日本ゼオン)を希釈液(ZEP-A, 日本ゼオン)で重量比 1 : 1 に混合した希釈液を用いて  $10 \ \mu\text{m}$  の Ti 電極間に幅  $190 \ \text{nm}$  の SiNW を一本架橋した。図 1.6 は n 型 SiNW の走査電子顕微鏡(SEM) 像である。図 1.7 は SiNW 抵抗増加率の IgG 濃度依存性をナノワイヤ幅  $160 \ \text{nm}$  と  $190 \ \text{nm}$  についてまとめた結果である。いずれの NW も濃度の上昇に伴って抵抗変化率が上昇している。また、ナノワイヤ幅が細かい方が IgG 濃度増加による抵抗率増加が大きくなることから、IgG の検出感度は高くなることが分かる。そして、最低濃度  $6 \ \text{fM}$  の IgG で約 5% の抵抗変化が確認できた。

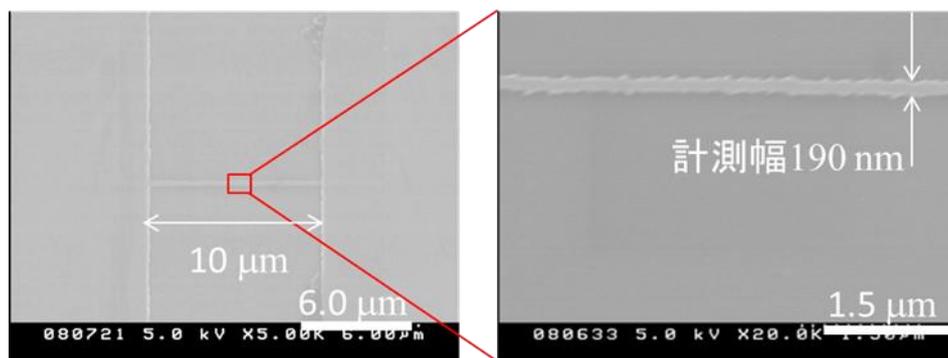


図 1.6 n型SiNWのSEM像[2]

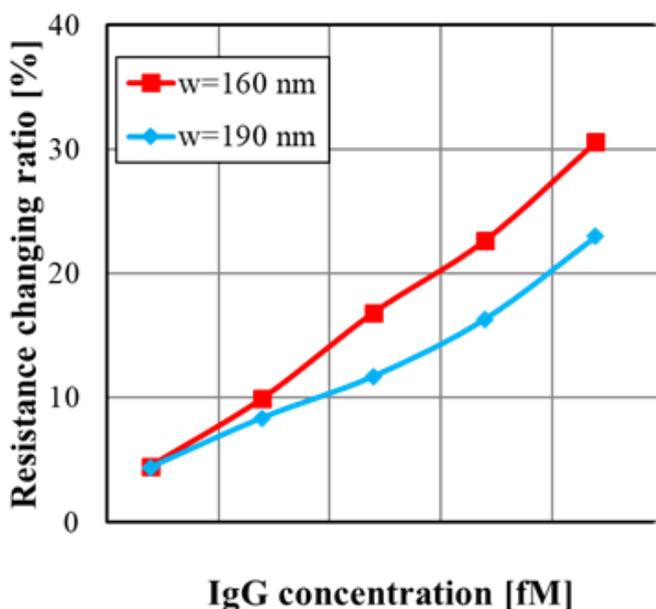


図 1.7 n 型 SiNW 抵抗変化率の IgG 濃度依存性 [2]

#### 1.4. ナノワイヤ幅と半導体 p,n 型による検出感度の依存性[3]

SiNW の検出感度とナノワイヤ幅の関係は、図 1.8 に示すような形状 (ナノワイヤ幅  $w$ 、ナノワイヤ高さ  $t$ 、ナノワイヤ長さ  $L$ ) のナノワイヤについて考える。ナノワイヤ表面には自然酸化膜が形成されているため、厚さ  $\lambda_0$  の空乏層 (絶縁領域) があると仮定できる。ナノワイヤの抵抗  $R$  は、ナノワイヤの抵抗率を  $\rho$  とすると、

$$R = \rho \frac{L}{(w - 2\lambda_0)(t - \lambda_0)} \quad (1.4.1)$$

と表わされる。

半導体ナノワイヤの抵抗変化は、ナノワイヤ表面に付着した荷電粒子の正負と半導体の p,n 型に依存し、4 つに分類することができる。

1. p 型 SiNW に負に帯電した粒子が付着した場合、キャリアであるホールの注入が促進される。これにより、空乏層の膜厚は薄くなり、抵抗値は減少する。
2. p 型 SiNW に正に帯電した粒子が付着した場合、少数キャリアである電子が界面にトラップされ、多数キャリアであるホールの注入は抑制される。これにより、空乏層は厚くなり、抵抗は増加する。
3. n 型 SiNW に負に帯電した粒子が付着した場合、多数キャリアである電子の注入が抑制される。これにより、空乏層が厚くなり、抵抗は増加する。
4. n 型 SiNW に正に帯電した粒子が付着した場合、多数キャリアである電子の注入が促進される。これにより、空乏層は薄くなり、抵抗は減少する。

NW に荷電粒子が付着した後の抵抗  $R'$  は次式で表わされる。

$$R' = \rho \frac{L}{(w - 2\lambda)(t - \lambda)} \quad (1.4.2)$$

ここで、 $\lambda$  は NW 表面に荷電粒子が付着後の絶縁領域 (自然酸化膜と空乏層の和) 厚さである。式 (1.4.1) と式 (1.4.2) から抵抗変化  $\Delta R$  を求めることができ、次式に示す。

$$\Delta R = R' - R = \rho L \frac{(\lambda - \lambda_0)\{w + 2t - 2(\lambda + \lambda_0)\}}{(w - 2\lambda)(t - \lambda)(w - 2\lambda_0)(t - \lambda_0)} \quad (1.4.3)$$

よって、抵抗変化率  $\varepsilon$  は次式で表わされる。

$$\varepsilon = \frac{\Delta R}{R} = \frac{(\lambda - \lambda_0)\{w + 2t - 2(\lambda + \lambda_0)\}}{(w - 2\lambda)(t - \lambda)} \quad (1.4.4)$$

p 型 NW に正電荷あるいは、n 型 NW に負電荷が付着した場合、空乏層厚さを  $\lambda_2$  とすると、 $\varepsilon$  は、

$$\varepsilon = \frac{\Delta R}{R} = \frac{(\lambda_2 - \lambda_0)\{w + 2t - 2(\lambda_2 + \lambda_0)\}}{(w - 2\lambda_2)(t - \lambda_2)} \quad (1.4.5)$$

となる。p 型 NW に負電荷あるいは、n 型 NW に正電荷が付着した場合、空乏層厚さを  $\lambda_1$  とすると、 $\varepsilon$  は、

$$\varepsilon = \frac{\Delta R}{R} = \frac{(\lambda_1 - \lambda_0)\{w + 2t - 2(\lambda_1 + \lambda_0)\}}{(w - 2\lambda_1)(t - \lambda_1)} \quad (1.4.6)$$

となる。図 1.9 に p 型 NW と n 型 NW の抵抗変化率のワイヤ幅依存性を示す。NW 幅  $w_0$  の場合を比較すると負電荷を検出するには、p 型 NW よりも n 型 NW の方が、抵抗変化率が大きくなる。つまり、負に帯電する生体分子を検出するには、n 型 NW の方が高感度検出が可能であると予想できる。また、NW 幅が減少するにつれて抵抗変化率は増加していることから、NW 幅を細くすることでより高感度検出が期待できる。本研究では、負電荷の生体分子を検出するため、n 型の SiNW を作製する。

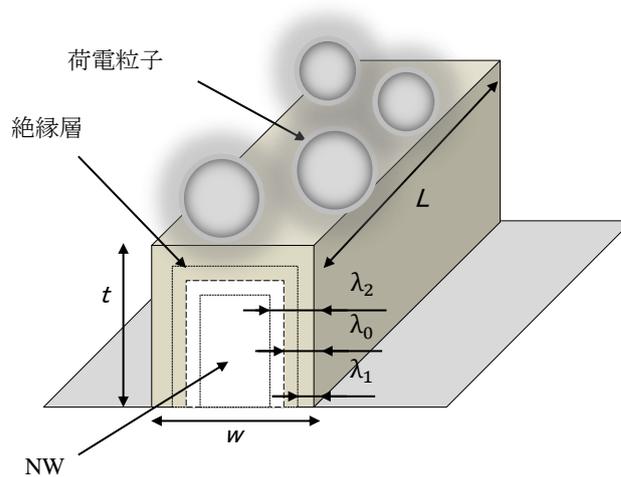


図 1.8 荷電粒子付着による絶縁領域の変化模式図

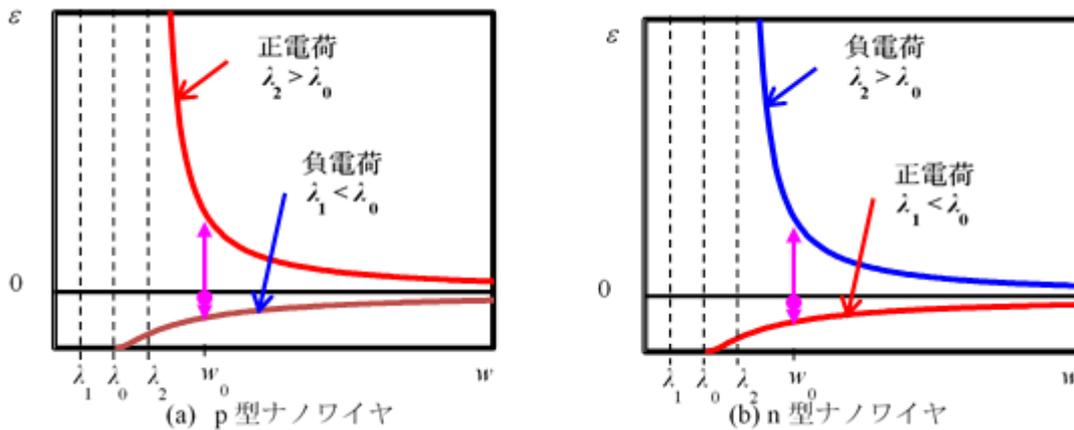


図 1.9 NW の抵抗変化率における NW 幅依存性; (a)n 型 SiNW, (b)p 型 SiNW

また、検出感度は n 型 SiNW の不純物濃度にも依存をすると思われる。不純物濃度の高い SiNW では、キャリアの量が増えるため絶縁領域は狭くなり、逆に不純物濃度の低い基板ではキャリアの量は減り絶縁領域が広くなる。式(1.4.5)の NW 高さ  $t$  を 70 nm に設定し、初期絶縁領域  $\lambda_0$  を 2,4,6 nm、負電荷付着後の絶縁領域  $\lambda_2$  をそれぞれの初期絶縁領域から 2 nm 増えた 6,8,10 nm に設定し、横軸ナノワイヤ幅  $w$  [nm]、縦軸抵抗変化率  $\varepsilon$  [%] で表したグラフを図 1.10 に示す。図 1.10 から、同じナノワイヤ幅の SiNW では初期絶縁領域が狭い、つまり不純物濃度の低い SiNW の方が抵抗変化率が大きくなることが確認できる。このことから、SiNW バイオセンサの高感度化を目指すには不純物濃度の低い SiNW バイオセンサを作製する必要がある。

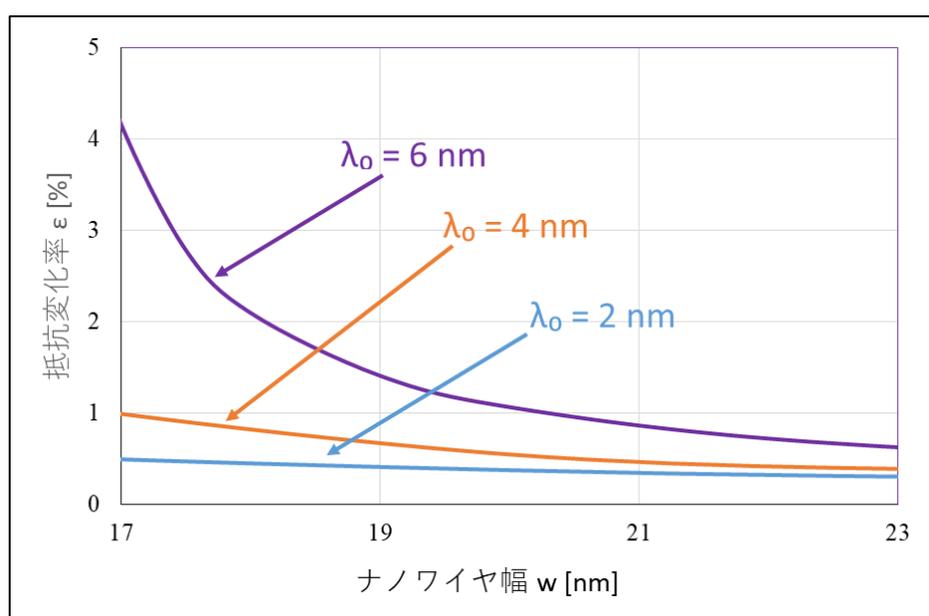


図 1.10 初期絶縁領域 4,6,8 nm におけるナノワイヤ幅に対する抵抗変化率

### 1.5. シミュレーションによるドーピング濃度最適化の検討

COMSOL 有限要素解析法を用いて、異なる不純物濃度における抵抗変化率を予測した。シミュレーションの設定条件は図 1.11 上部の図に示す。SiNW の幅 20 nm、高さ 30 nm、長さ 14  $\mu\text{m}$  に設定した。検出対象の生体分子が負電荷を持っているので、シミュレーションでは SiNW の表面電荷密度を  $-1 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$  に設定した。計算結果は図 1.11 下部の図に示している。計算結果を見ると、不純物濃度の低下と共に SiNW の抵抗変化率が大きくなる傾向がみられる。これは 1.4 章で表した図 1.10 の結果とも一致する。これまで当研究室では不純物濃度約  $10^{19} [\text{cm}^{-3}]$  の SiNW を用いて、濃度 6 fM の生体分子の検出を確認できた。不純物熱拡散の温度やドーパント剤の濃度、SOI 基板に成膜したドーパント剤の厚さを制御することで、不純物濃度を低下させることが可能であり、更に高感度化にすることが期待できると考えられている。そのため、本研究では不純物濃度の低い SOI 基板を作製し、不純物濃度の検出感度依存性を分析することを目的とした。

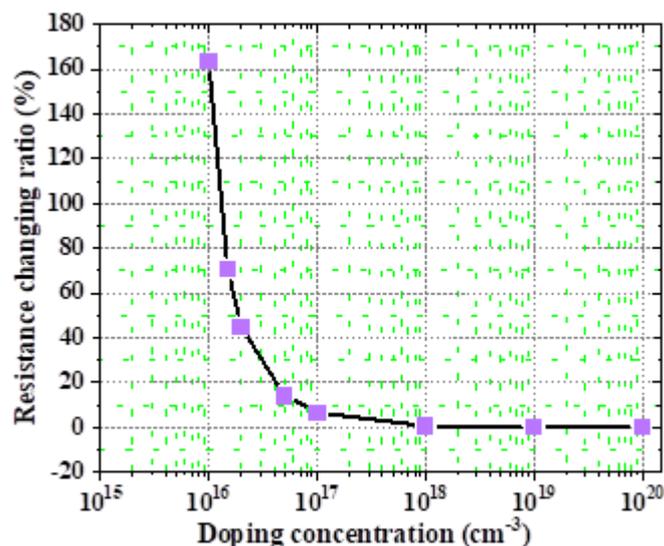
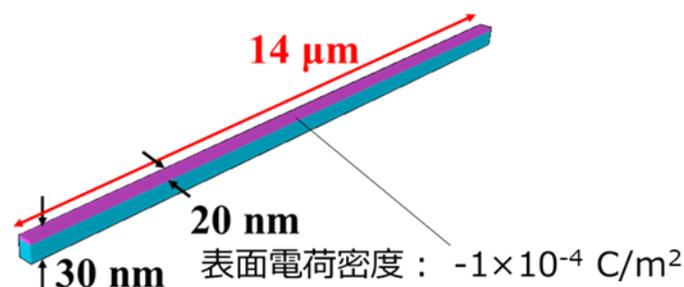


図 1.11 異なるドーピング濃度による抵抗変化率の予測

## 1.6. 研究目的

以上の先行研究や原理を踏まえ、本研究では、検出感度向上のため、1)熱拡散温度の制御による SiNW 内部の不純物濃度の制御 2)電子線描画法とソフトプラズマエッチングを用いた SiNW の細線化を目指し、センサの検出感度を評価するため、抗原抗体の特異的な検出の測定・評価を目的とした。

## 2. SiNW バイオセンサ作製

### 2.1. SiNW バイオセンサ作製工程

図 2.1 に SiNW バイオセンサ作製工程の模式図を示す。最初に(a)のような表面厚さ 70 nm の SOI 基板を使用し、OCD 処理による P ドープで表面 p 型 Si 層を n 型 Si 層へ変更する。次に(b)のようにフォトリソグラフィ及びスパッタリングにより Ti 電極を作製する。(c)ではレジストを SOI 基板にスピコートして、電子線描画によって NW パターンを形成後に、反応性イオンエッチング(RIE)を行って、左右の電極間に架橋する SiNW を形成する。その後、(d)に示すようにナノワイヤ部分と電極部分の端を残して、フォトリソグラフィを用いた重ね描画により、絶縁膜を被覆する。最後にデバイス作製工程として、(e)のように外部電極上に SiNW センサを固定して、ワイヤボンディングでセンサ電極と外部電極を繋ぐ。さらに SiNW センサ部にポリチューブを搭載し、周囲を絶縁樹脂で固める。これにより、ポリチューブ内に微量の試料を注入して生体分子反応の実験が可能となる。

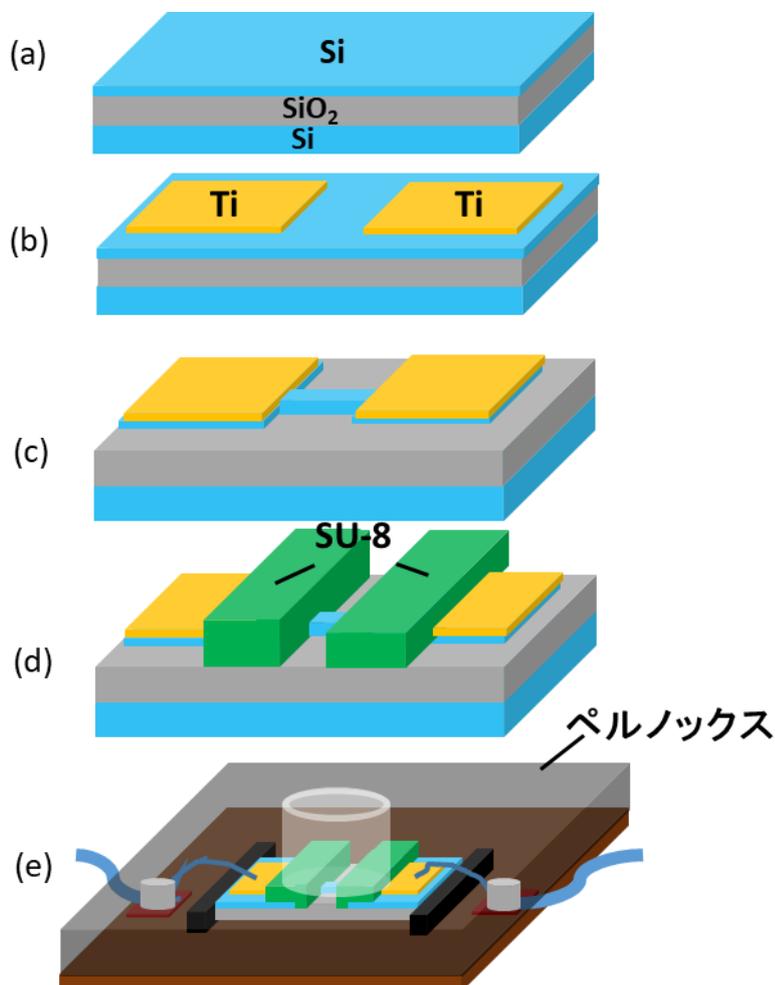


図 2.1 SiNW バイオセンサ作製工程模式図

## 2.2. n型 SOI 基板準備

### 2.2.1. n型 SOI(silicon-on-insulator)基板作製

本研究では、Silicon on Insulator(SOI)ウェハ(8P SOI 70/145, 信越半導体)を図 2.2 に示す通り、20 mm × 20 mm のサイズの SOI 基板に切り出した。SOI 基板は、図 2.3 に示す通り 725  $\mu\text{m}$  の Si 基板上に  $\text{SiO}_2$  層 145 nm、Si 層 70 nm が順に積層されている。SOI 基板の表面 Si 層と Si ベース層はどちらも p 型で、抵抗率は 9-18  $\Omega\text{cm}$  である。しかし、生体分子(DNA や RNA など)は負電荷をもつため、1.3 節で説明したように負電荷の生体分子に対して高感度を得るためには n 型の SiNW を形成する必要がある。よって、ドーパント剤(OCD T-1 P-59230, 東京応化)を用いて P ドープして p 型から n 型へ変更した。本研究では不純物濃度が検出感度依存性に与える影響を調べるため、異なる不純物濃度の SOI 基板を準備する。そこで、ドーパント剤の塗布条件や熱拡散温度を変えて n 型 SOI 基板を作製した。

以下に、P ドープ n 型 SOI 基板作製の手順を示す。

- (1) OCD ドーパント溶液の作製：OCD (T-1 P59230、東京応化工業)を OCD 希釈液で 10 倍に希釈。
- (2) 自然酸化膜除去：濃度 5 %フッ化水素に 1 分間浸漬し、その後純水に 30 秒間浸漬。
- (3) OCD 成膜：OCD 膜厚を変えるために OCD 塗布回転数を 2000 rpm または 4000 rpm または 6000 rpm で 20 秒、スピスコートをを用いて SOI 基板に OCD をスピスコート。
- (4) 大気中で 140°C、10 分間、プリベーク。
- (5) 被膜中の有機成分を酸化分解させるために拡散炉(MT-3-4X20-AS、光洋リンドバーク)を用いて 500°C で 30 分間、大気中でハードベーク。
- (6) アルゴン中(100 sccm)で 800°C または 900°C または 1000°C で 10 分間拡散ベーク。
- (7) 拡散炉から基板を取り出した後、HF 約 5%希釈液で 1 分間 OCD に含まれていた  $\text{SiO}_2$  を剥離。

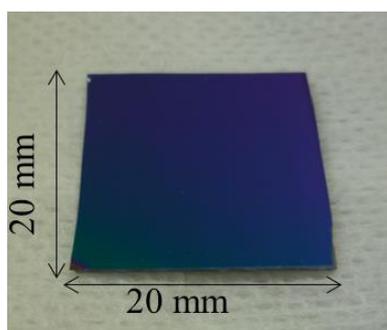


図 2.2 SOI 基板外観図

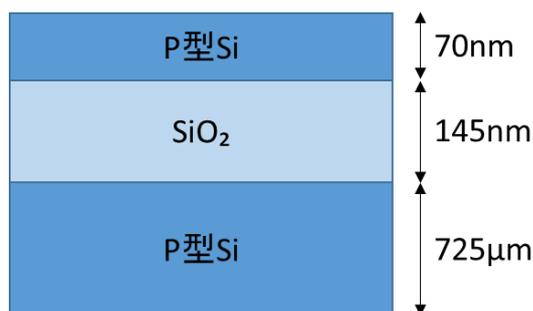


図 2.3 SOI 基板断面模式図

### 2.2.2. P ドープ後の SOI 基板の評価 [4]

P ドープした SOI 基板のドーピング濃度を調べるため、ソースメータ(2636B; KEITHLY)を用いて図 2.4 に示す四端子測定で基板上の 5 点を測定し平均をとることにより、抵抗率を算出した。四端子測定は定電流を供給する電流源端子と電圧降下を検出する電圧検出端子から構成されており、被測定抵抗に接続された電圧検出端子の回路にはほとんど電流が流れないため測定回路の抵抗や接触抵抗の影響を受けずに正確な測定が可能となる。今回、検出抵抗は 100 Ω、印加電圧は-0.1~0.1 V で、50 mV ずつでスイープした。

得られた結果より次式で層抵抗率 $\rho_s$ は算出できる。

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V_D}{I} \quad (2.2.1)$$

ここで、 $V_D$ は端子 2-3 間の印加電圧で、 $I$ は基板を流れる電流である。この式は端子間距離 $s$ が基板の寸法より非常に小さい場合に適用できる。得られた層抵抗率から次式で抵抗率を算出できる。

$$\rho = \rho_s \cdot w \quad (2.2.2)$$

ここで、 $w$ は基板の厚さである。さらに図.2.5 に示すアービンカーブよりドーピング濃度を算出できる。計算結果として得られた抵抗率、アービンカーブから得られた不純物濃度を表 2.1 に示す。また、各熱拡散温度における OCD 塗布回転数(OCD 膜厚)に対する抵抗率のグラフを図 2.6 に示す。

熱拡散温度の変更により、異なる不純物濃度が得られた。900 °C、1000 °Cの高い熱拡散温度では不純物濃度  $6\sim 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  を得られた。800 °Cの低い熱拡散温度では不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  を得られた。

図 2.6 より OCD 塗布回転数による OCD 膜厚の変更では抵抗変化率の差はあまり得られなかった。

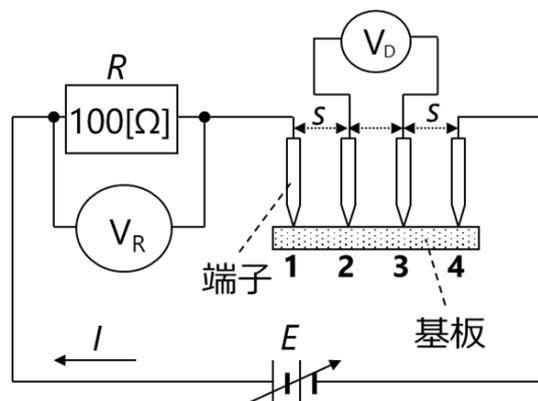


図 2.4 四端子測定回路

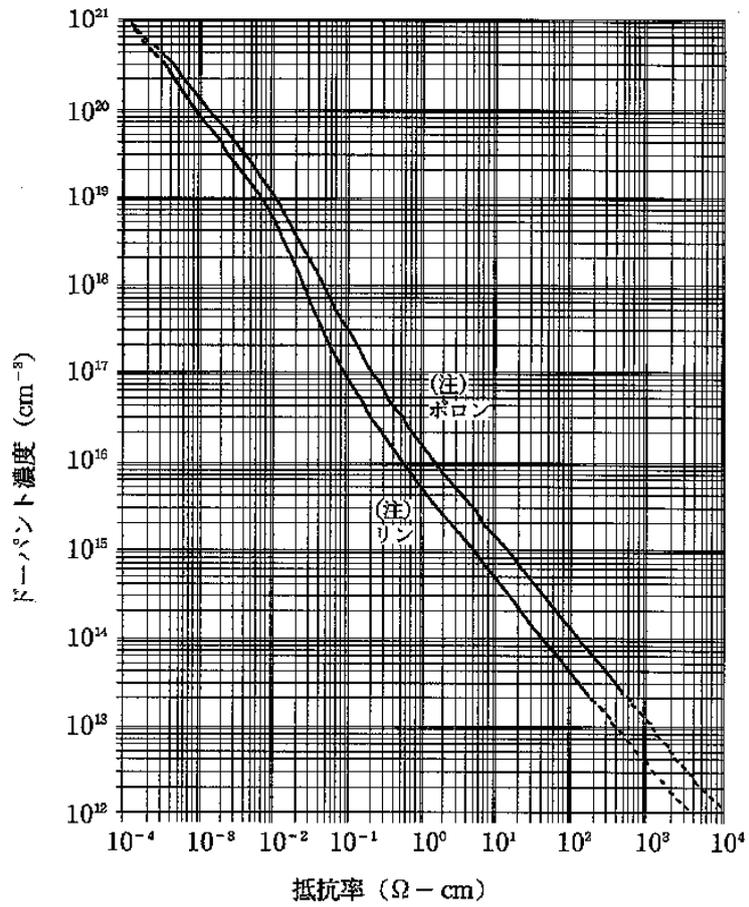


図 2.5 アービンカーブ[4]

表 2.1 各熱拡散温度と OCD 塗布回転速度における抵抗率と不純物濃度

熱拡散温度 [°C]	OCD塗布回転速度 [rpm]	抵抗率 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	不純物濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]
1000	2000	0.1129	$7 \times 10^{16}$
	4000	0.1135	$7 \times 10^{16}$
	6000	0.1096	$7 \times 10^{16}$
900	2000	0.1687	$6 \times 10^{16}$
	4000	0.1507	$6 \times 10^{16}$
	6000	0.1262	$7 \times 10^{16}$
800	2000	26.83	$2 \times 10^{14}$

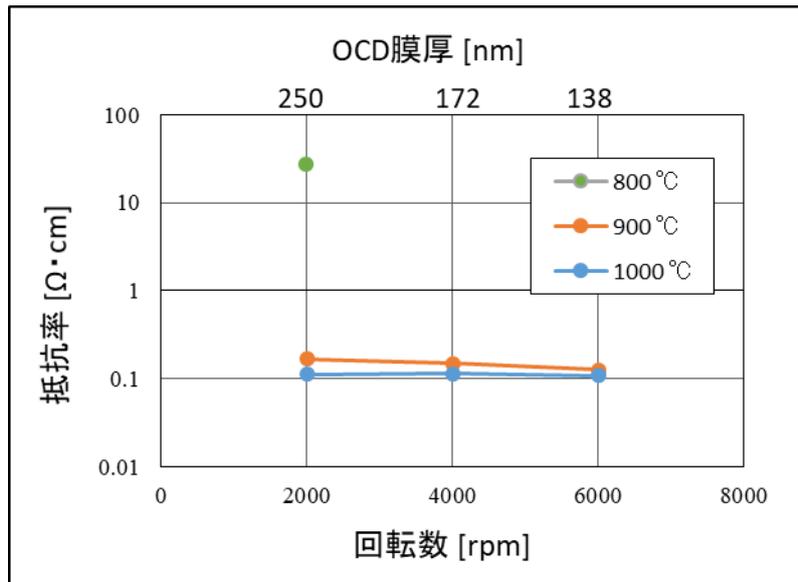


図 2.6 各熱拡散温度における OCD 塗布回転数 (OCD 膜厚) に対する抵抗率

## 2.3. フトリソグラフィによる Ti 電極の作製

### 2.3.1. フトリソグラフィによる電極レジストパターン形成

作製した電極作製用フォトマスクを用いて、n型 SOI 基板に以下の手順でフトリソグラフィを行った。

#### (1)基板洗浄

アセトンを 3 分、エタノールを 3 分、純水を 3 分の順で超音波洗浄を行い、その後 115°C のホットプレートで 5 分加熱して基板を乾燥させた。

#### (2)レジスト塗布

基板上にフォトレジスト(S1813, microposit)を滴下し、スピコートした。スピコート条件は 1st, 500 rpm(5 秒)、2nd, 2000 rpm(30 秒)の 2 段切り替え式で実施した。

#### (3)プリベーク

塗布したレジスト中の溶媒や水分を除去するために、115°C のホットプレートで 3 分間加熱した。

#### (4)露光

露光装置は図 2.7 に示す両面マスクアライナー(PEM-800, ユニオン光学)を使用した。使用したフォトマスクのパターンは電極対が 8×3 の計 24 対あり、電極の大きさは縦 1500 μm、横 2000 μm のものが 2 つ並んで 1 対となっている。電極間の幅は 14 μm である。電極パターンを図 2.8 に示す。(2)の条件で塗布した S1813 の適正露光量である 80 mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。

#### (5)現像

現像液(NMD-3, 東京応化)で 90 秒現像した後、超純水で 3 回リンスした。

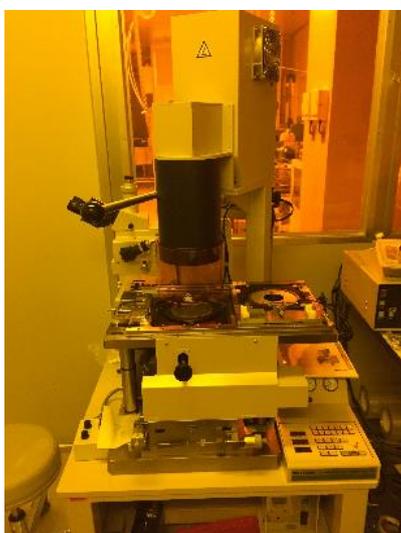


図 2.7 両面マスクアライナー (PEM-800, ユニオン光学社)の外観

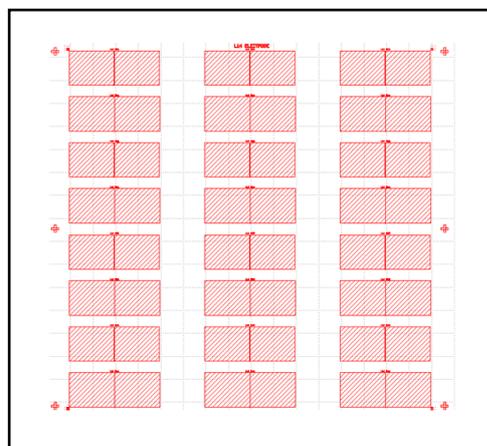


図 2.8 使用したマスクのパターン

### 2.3.2. スパッタリングによる Ti 成膜

図 2.9 に示す高周波(RF)スパッタリング装置 (MNS-3000-RF, ULVAC) を用いて、n 型 SOI 基板に Ti を成膜した。この装置のスパッタ方式は RF スパッタであり、RF 波長は 13.56 MHz、最大 RF 出力 200 W である。準備室と成膜室の二つのチャンバーを持ち、成膜室は常にターボ分子ポンプとロータリーポンプによって真空引きされている。成膜室の真空度を保つため、試料導入の際には大気圧にした準備室に試料を設置した後、準備室を真空引きする。その後、トランスファーロードを操作して試料ホルダー準備室から成膜室に入れる。これによって、成膜室は常に高真空 (約  $5.0 \times 10^{-5}$  Pa) に保たれている。

表 2.2 の成膜条件で S1813 の電極パターンが形成された SOI 基板上に膜厚およそ 60 nm の Ti を成膜した。今回、膜厚測定用の AFM 装置が不調のため使用できず、過去 60 nm 積層した条件での成膜のためおよそ 60 nm と記載する。



図 2.9 スパッタ装置 (MNS-3000-RF, ULVAC 社製) の外観

表 2.2 Ti の成膜条件

プロセス圧力	0.2 [Pa]
プロセスガス	Ar
ガス流量	10 [sccm]
RF 電力	100 [W]
プロセス時間	32.25 [min]

### 2.3.3. リフトオフによる Ti 電極形成

Ti 電極パターンを形成するため、積層した Ti 層下にあるフォトレジストを Ti ごと剥離してリフトオフする。レジスト剥離液 1165 remover(Microposit)に Ti 層を積層した SOI 基板を 12 時間浸漬した。浸漬後に SOI 基板が溶液に入った状態で 3 分間超音波洗浄し、フォトレジストを剥離した。剥離したレジストの付着により基板が汚れているため、剥離後にエタノールで 3 分、超純水で 3 分間超音波洗浄した。Ti 電極形成後の基板を図 2.10 に示す。



図 2.10 Ti 電極形成後の基板

## 2.4. Ti 電極間に架橋する HSQ NW の作製

### 2.4.1. HSQ NW の作成手順

本研究では NW 細線化のためにネガティブ型電子線レジストの HSQ を使用し電子線描画法を用い、Ti 電極間に架橋する HSQ NW を形成した。電子線描画による現像までの手順を以下に示す。

#### (1)レジスト塗布

HSQ(Dow Coming Toray)溶液を MIBK(和光純薬)溶剤で HSQ : MIBK = 20  $\mu$ l : 600  $\mu$ l の割合で希釈したレジスト溶液を作製して、それを基板上に滴下し、スピンのコータを用いて塗布する。スピンのコータの駆動条件は 1st, 500 rpm(5 秒)、2nd, 2000 rpm(30 秒)の 2 段切り替え式でスピンのコータを行う。なお、1st と 2nd の切り替わり時には回転は止まらず、そのまま回転数が変わる。

#### (2)ベーク

塗布したレジスト中の溶媒や水分を除去するために、ベークを行う。オーブンを 90°C に設定し、40 分ベークする。

#### (3)電子線描画

使用した電子線描画装置(JSM6500-F/Beam Draw, JOEL/東京テクノロジー)を図 2.11 に示す。ステージ操作用コンピュータで CAD パターンを設計し、電子光学制御系で描画を行う。今回、NW 細線化条件を確認するため、設計幅や露光量をそれぞれ変えて描画を行った。描画をする際、電極間の左側にフォーカスを合わせそこに露光をすることで電極間に NW が架橋されるよう NW を形成した。NW 描画時の電子線照射幅や露光量を変えることで様々な太さの NW 形成を目指した。ピッチは 300 nm, NW の長さは 25 $\mu$ m に設定した。

#### (4)現像

現像液には TMAH(TMAH 2.3wt% , NaCl 4 wt% , 和光純薬)を使用し 1 分間浸漬する。その後純水に 3 分間浸漬し現像液を洗い流す。純水を自然乾燥させることにより現像処理を終える。



図 2.11 電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-6500F, JEOL)の外観図

#### 2.4.2. 作製した HSQ NW の評価

作製した HSQ NW は図 2.11 に示した電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-6500F, JEOL)を用いて観察した。本研究では HSQ NW 描画時の電子線照射幅を 6, 8, 10, 12 nm、露光量を  $57.6\sim 70.4\text{ mC/cm}^2$  に設定し描画を行った。電子線照射幅とは描画時に電子線が当たる範囲を示しており、レジスト内でのエネルギー蓄積が広がるため実際に形成される NW は電子線照射幅よりも太いものとなる。SEM 像の SiNW の幅は、アメリカ国立衛生研究所で開発された画像処理ソフトウェアである ImageJ で無造作に 10 点測定し、その平均を測定幅とした。各電子線照射幅と露光量によって形成された HSQ NW を図 2.12 に示す。また、各電子線照射幅における露光量と形成されたナノワイヤ幅の関係を図 2.13 に示す。

電子線照射幅			
6 nm	8 nm	10 nm	12 nm
露光量 [mC/cm <sup>2</sup> ]			
57.6	↓ 25.3 nm ↑	↓ 35.6 nm ↑	
59.2	↓ 17.8 nm ↑	↓ 31.9 nm ↑	↓ 45.0 nm ↑
60.8	↓ 19.7 nm ↑	↓ 33.7 nm ↑	↓ 41.3 nm ↑
62.4	↓ 24.5 nm ↑	↓ 36.6 nm ↑	↓ 46.9 nm ↑
64.0	↓ 16.9 nm ↑	↓ 44.1 nm ↑	↓ 52.4 nm ↑
65.6	↓ 16.9 nm ↑	↓ 32.8 nm ↑	↓ 97.6 nm ↑

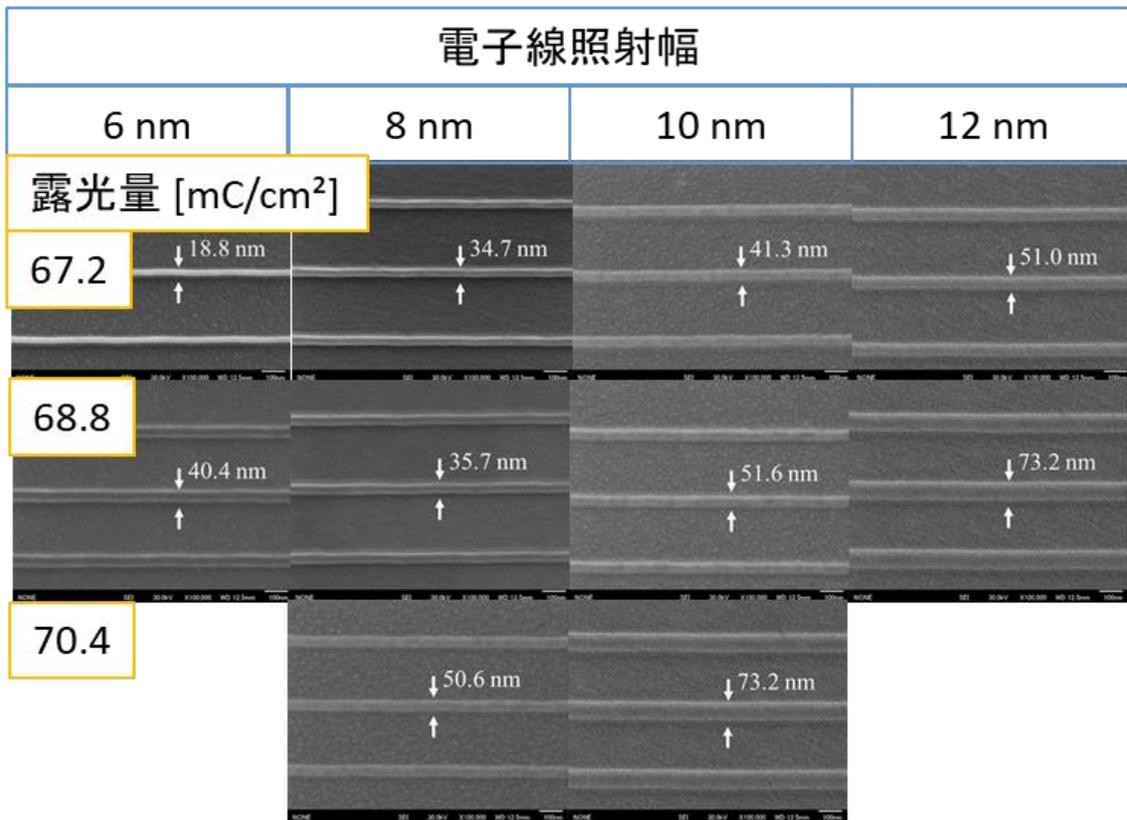


図 2.12 各電子線照射幅、露光量での描画によって形成された HSQ NW

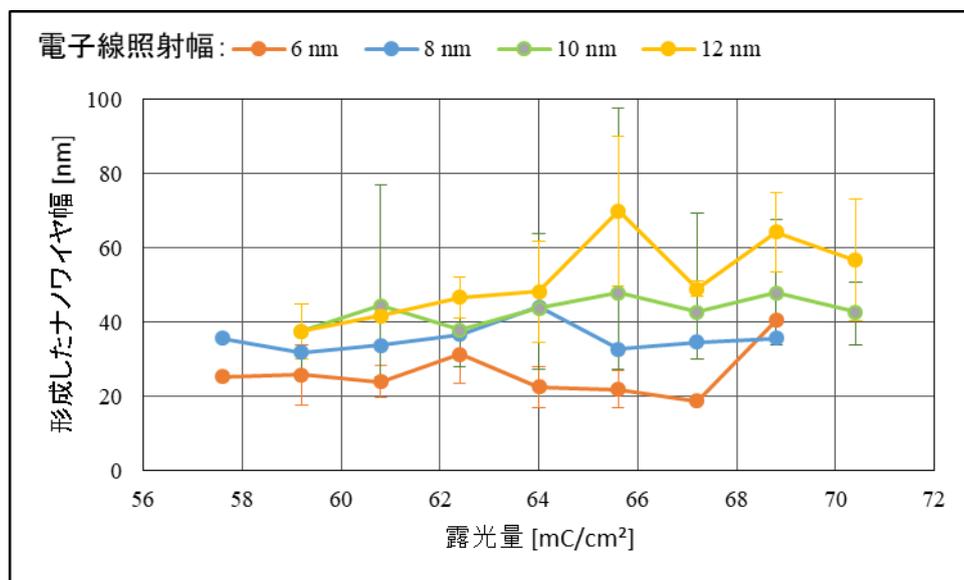


図 2.13 各電子線照射幅における露光量とナノワイヤ幅の関係

図 2.13 から、電子線照射幅を細くすれば形成される HSQ NW の幅も細くなる傾向が得られ、露光量を低くすれば形成される HSQ NW の幅も細くなる傾向も得られた。描画時のフォーカスの精度も形成される HSQ NW の幅に起因されることが考えられ、傾向から外れるものはフォーカスの精度が原因と考えられる。以上の結果から今回、電子線照射幅 6 nm で NW 幅 16.9 nm の HSQ NW の形成が確認され、電子線照射幅を細く設定し露光量を抑えることで細い HSQ NW の形成ができることを確認した。

## 2.5. ソフトプラズマエッチングによる Si ナノワイヤ形成

### 2.5.1. ソフトプラズマエッチング装置のエッチング条件検討

過去の実験では、東京大学浅野キャンパスにある武田先端知ビルへ行き図 2.14 に示す高密度プラズマエッチング装置(CE-300I, ULVAC)を用いて SOI 基板の Si デバイス層のエッチングを行っていたが、昨今の新型コロナウイルスの影響で東京への出張が難しく、従来通りのエッチングを行うことが不可能であった。そこで、図 2.15 に示す本研究室で購入したソフトプラズマエッチング装置(SEDE-P, メイワフォーシス)を用いたエッチングでの SiNW 作製を目指した。まず、ソフトエッチング装置での SiNW 形成が可能か調べるために 2 枚の SOI 基板を用意し、基板上に HSQ NW を形成した。HSQ NW 形成後、ソフトプラズマエッチング装置を用いてエッチングを行った。以下その手順を示す。

- 1) SOI 基板を電極部に乗せ、四隅をカプトンテープで固定した。
- 2) 蓋を乗せ真空引きを開始し、2.5 Pa まで下がるのを待った。
- 3)  $\text{CF}_4$  ガスを導入し、エッチングプロセスを開始した。SOI 基板の表面が青色になることで  $\text{SiO}_2$  層への到達したと考えられるので、基板が青色になったことを確認してプロセスを終えた。本来は段差を測定してエッチング完了を判断すべきで、目視での全面エッチング完了判断はあくまでも参考のみであるが、今回段差測定に使用する AFM 装置が不調で測定できなかつたため、目視での判断のみとなった。

エッチングをした 2 枚の基板を Sample 1、Sample 2 とし、エッチング条件を表 2.3 に示す。Sample 1 の基板は  $\text{CF}_4$  ガスの圧力を 25 Pa に設定しプロセスを開始したところエッチング装置の電流は 21.5 mA でエッチング時間も 10 s と速いエッチングとなった。そのため Sample 2 の基板は  $\text{CF}_4$  ガスの圧力を 10 Pa に設定しプロセスを開始したところエッチング装置の電流は 7.5 mA でエッチング時間は 120 s となった。図 2.16 に Sample 1 のエッチング前後の NW , 図 2.17 に Sample 2 のエッチング前後の NW の画像を一部示す。図 2.16 から分かるように速いエッチング速度でエッチングを行った基板の NW 間には粒状のものが多く堆積しているように見え、NW も断線しているような部分も見られた。また、図 2.17 の SEM 像を見ると、NW edge のところに粒状のものが見られるが、断線にならなかったため、エッチング速度を抑えることで SiNW 形成の可能性が少し見えるようになった。そのため、エッチング電流を電流値 7.5 mA と 21.5 mA の間に設定し、最適なエッチング条件を調査する。



図 2.14 高密度プラズマエッチング装置(CE-300I, ULVAC)の外観図



図 2.15 ソフトプラズマエッチング装置(SEDE-P, メイワフォーシス)の外観図

表 2.3 エッチング時の条件

	Sample 1	Sample 2
CF <sub>4</sub> ガス圧力	25 [Pa]	10 [Pa]
電流値	21.5 [mA]	7.5 [mA]
エッチング時間	10 [s]	120 [s]

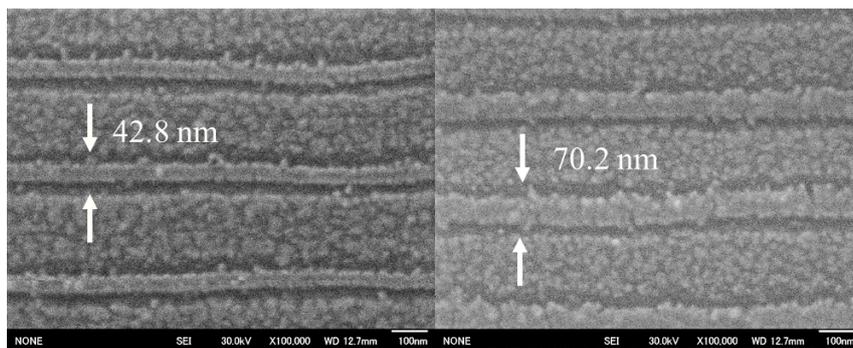
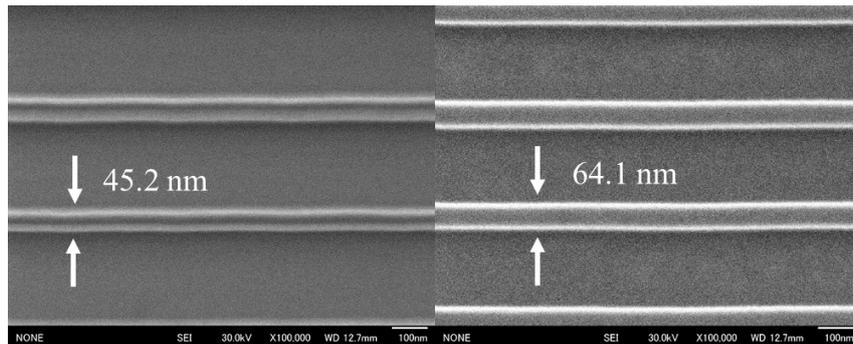


図 2.16 Sample 1 のエッチング前の HSQ NW (画像上部) とエッチング後の NW (画像下部)

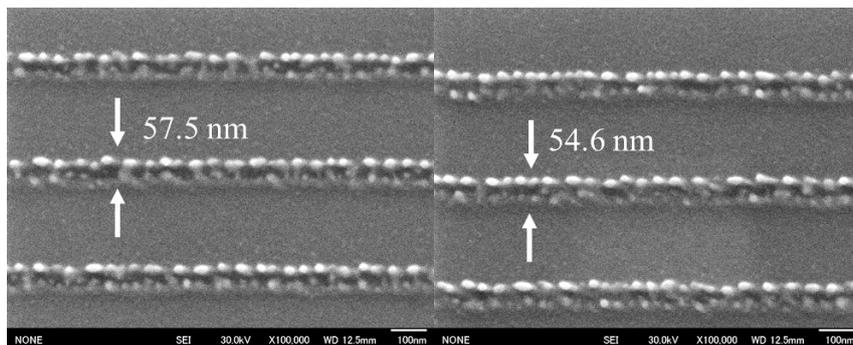
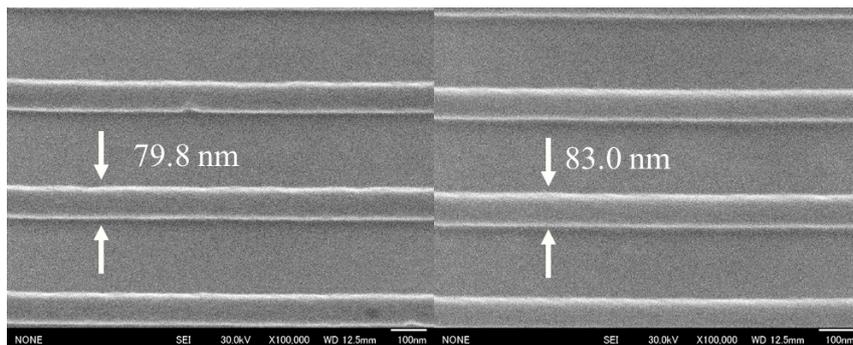


図 2.17 Sample 2 のエッチング前の HSQ NW (画像上部) とエッチング後の NW (画像下部)

### 2.5.2. カプトンテープでの基板固定、CF<sub>4</sub>ガス 10 Pa、電流値 7.5 mA でのエッチング実験

不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の基板の電極間に描画を行い、幅 32.7~47.7 nm の HSQ NW が形成された。HSQ NW を形成後、図 2.18 左図に示すようにソフトプラズマエッチング装置に基板両端をカプトンテープで固定し CF<sub>4</sub>ガスの圧力 10 Pa でエッチングを行った。エッチング時の電流は 7.5 mA であった。様子を見ながらエッチングを行っていたところ、エッチングはカプトンテープの近くからエッチングが進んでいき、また何度か基板上に光のようなものが見られた。240 s 後、全面エッチングが完了したと見られたのでエッチングを終了した。エッチング後の基板を図 2.18 右図に示す。また、エッチング後の NW を走査電子顕微鏡で観察した。エッチング前後の NW を図 2.19 に、エッチング前後の電極部を図 2.20 示す。図 2.19 から、エッチング後には NW の SEM 像は薄くなっており、SiNW が形成されたとは言えない。また、NW と NW 付近に粒子のようなものも見られたり、図 2.20 のように電極の破壊も見られた。カプトンテープの近傍の電極部に下地の SOI 基板を露出されたことから、カプトンテープの近傍にプラズマ中のイオン衝撃に強い影響を受けていることが示唆される。そのため、カプトンテープの代わりにオイルで基板を固定し、エッチングを行うことにする。



図 2.18 カプトンテープでエッチング装置に固定した基板  
エッチング前（左）、エッチング後（右）

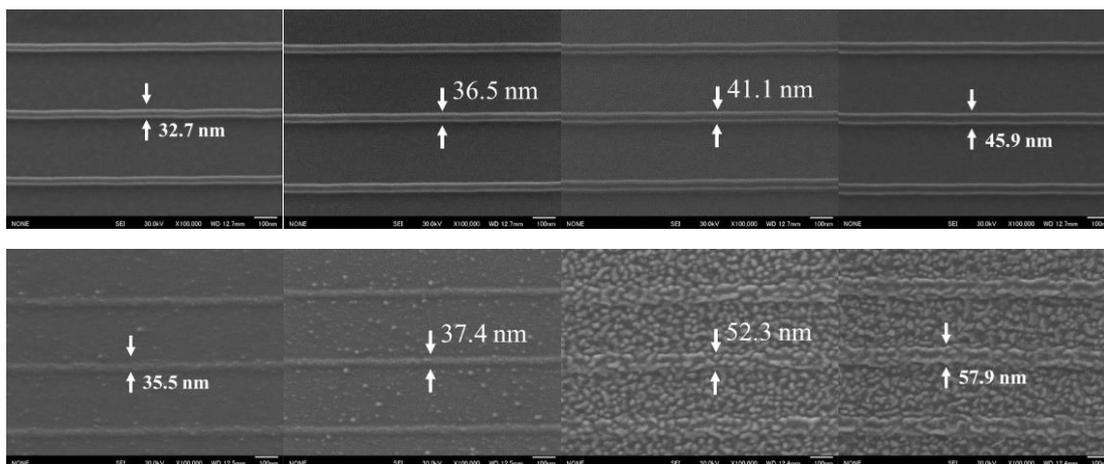


図 2.19 エッチング前の NW (画像上部)、エッチング後の NW (画像下部)

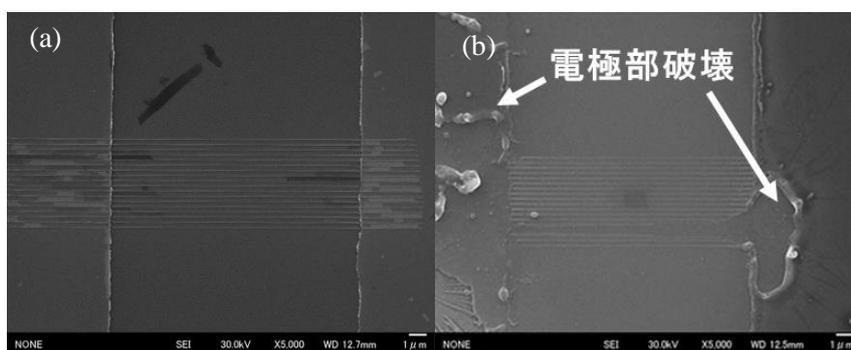


図 2.20 エッチング前の電極部 (左図)、エッチング後の電極部(右図)

### 2.5.3. シリコンオイルでの基板固定、CF<sub>4</sub>ガス 15 Pa、電流値 10.5 mA でのエッチング実験

不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の基板の電極間に描画を行い、幅 37.7~78.9 nm の HSQ NW が形成された。先述のとおり基板を直接カプトンテープで固定すると均一エッチングがされなかったり電極の破壊が見られたので、この基板のエッチングはまず図 2.21 のようにエッチング装置の電極部にダミーウェハを置き、それをカプトンテープで固定した。そのダミーウェハ上にシリコンオイルを 1 滴滴下しそこに基板を乗せることで基板にカプトンテープを使わず固定した。今回 CF<sub>4</sub> ガスの圧力は 15 Pa に設定し、エッチング時の電流は 9.0~10.5 mA であった。基板表面が青色に変化したのを確認したのちエッチングを停止した。エッチング時間は 70 s であった。エッチング後、NW を走査電子顕微鏡で観察した。エッチング前後の NW を図 2.22 示す。図 2.22 からわかるよう、エッチング後の基板にもはっきりと NW 形状のものが見られたためエッチングは成功したと考えられる。表 2.4 にエッチング前後の NW 幅、図 2.23 にエッチング前後の NW 幅関係図を示す。エッチング後の NW はエッチング前の NW より細くなっているものが多く見られ、あまり変わらないもので元の幅より 2.60 nm、最も細くなったもので 37.3 nm 細線化されたのを確認した。また、図 2.23 からエッチングによって細くなる NW にはかなりばらつきがあることも確認された。このことから、エッチング前後の NW 幅の差にはばらつきがあり、均一なエッチングが行われていないことが確認された。エッチング後に残った NW の幅は 23.4~57.9 nm であった。

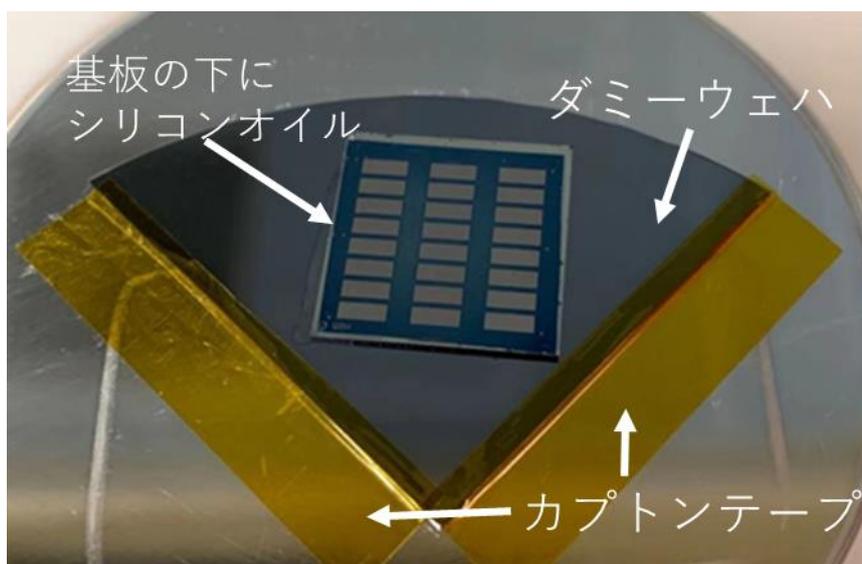


図 2.21 シリコンオイルで固定した基板

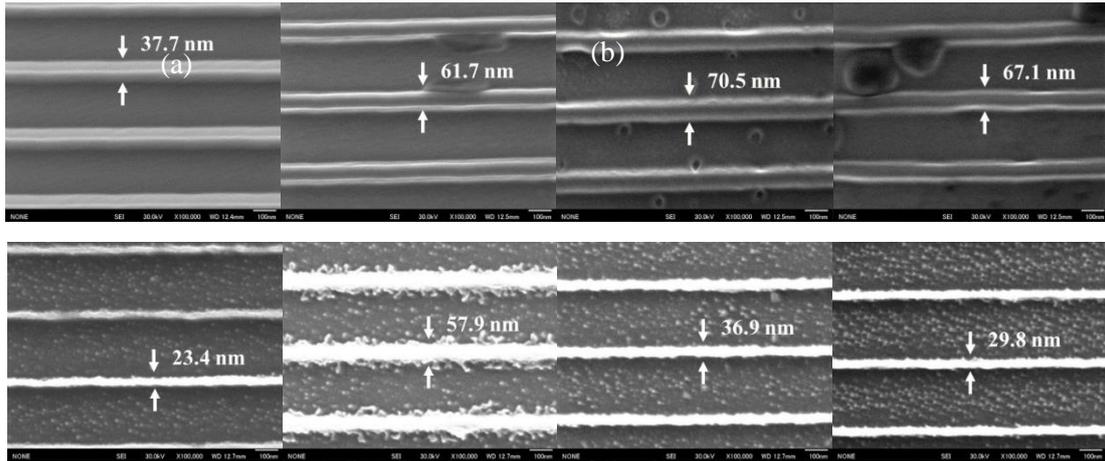


図 2.22 エッチング前の NW (画像上部)、エッチング後の NW (画像下部)

表 2.4 エッチング前後の NW 幅

エッチング前のNW幅 [nm]	エッチング後のNW幅 [nm]	エッチング前後のNW幅の差 [nm]
37.7	23.4	14.3
50.3	37.5	12.8
51.0	48.4	2.60
53.2	30.2	23.0
56.6	51.9	4.70
58.9	52.5	6.40
61.7	31.3	30.4
61.7	57.9	3.80
67.1	29.8	37.3
70.5	36.9	33.6
74.3	49.1	25.2
78.9	56.2	22.7

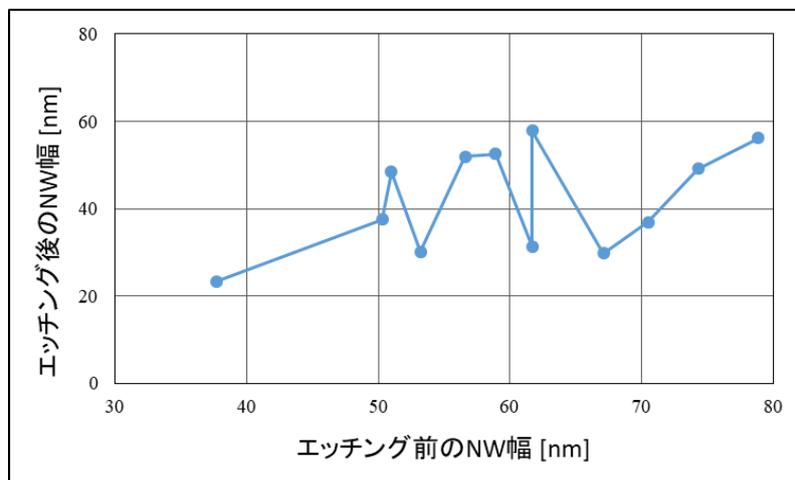


図 2.23 エッチング前後の NW 幅関係図

#### 2.5.4. シリコンオイルでの基板固定、CF<sub>4</sub>ガス 15 Pa、電流値 14 mA でのエッチング実験

不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の基板の電極間に描画をし、幅 23.4~67.1 nm の HSQ NW が形成された。この基板のエッチングではまずエッチング装置の電極部にシリコンオイルを 1 滴滴下しダミーウェハを置き、ダミーウェハにシリコンオイルを 1 滴滴下しそこに基板を乗せた。ダミーウェハはシリコンオイルのみで固定できると分かったので今回はカプトンテープを一切使用しなかった。図 2.24 にその様子を示す。この基板のエッチングは CF<sub>4</sub> ガスの圧力 15 Pa でエッチングを開始した。エッチング中の電流は 14 mA であった。基板表面が青色に変化したのを確認したのちエッチングを停止した。エッチング時間は 65 s であった。エッチング後、NW を電子顕微鏡で観察した。エッチング前後の NW を図 2.25 に示す。図 2.25 から、エッチング後の基板表面には粒状のものが多く見られ、NW の像も薄かった。原因として、電流量が 14 mA となってしまう、エッチング成功した 10.5 mA よりも大きな電流が流れたためと考えられる。

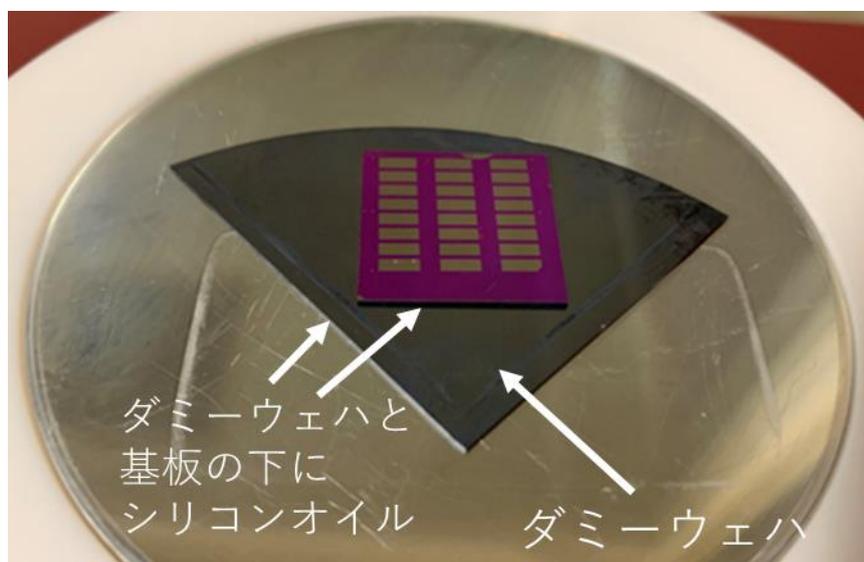


図 2.24 シリコンオイルで固定したダミーウェハと基板

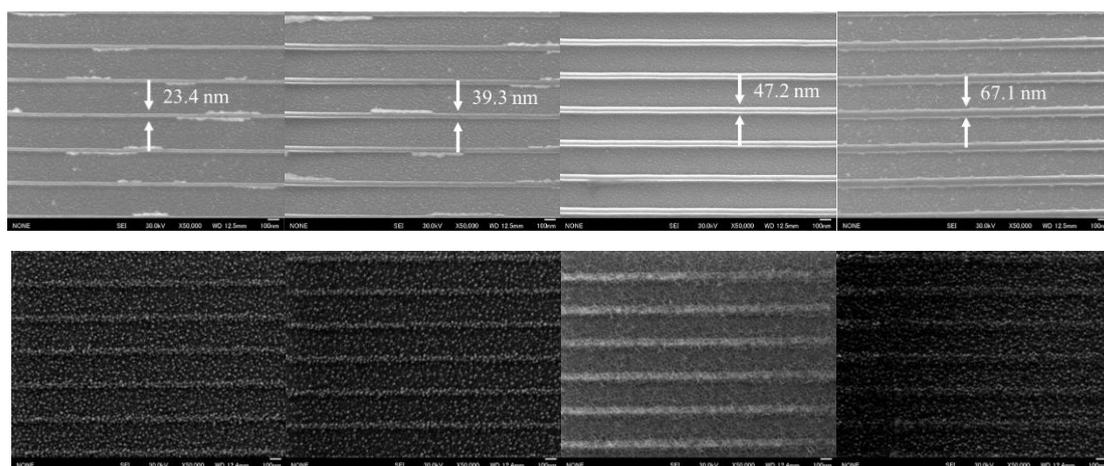


図 2.25 エッチング前後のNW

## 2.6. アニール処理

### 2.6.1. アニール処理とアニール処理による Ti 電極の評価

SiNW を細線化することで NW に流れる電流が少なくなってしまうため、それを解決するために、アニール処理をすることで Ti 電極と Si 界面にシリサイド層を形成し、接触抵抗を減少させようと考えた。アニール処理の条件は、Ar 雰囲気中で 30 分間 400°C で加熱を行った。加熱は拡散炉を用いてアルゴン流量は 100 sccm でアニールを行った。アニール処理前後の基板を図 2.26 に示す。アニール処理後の基板の Ti 電極表面が緑色に変色しているのは Ar 流量が足りず酸化が起きてしまったと考えられる。

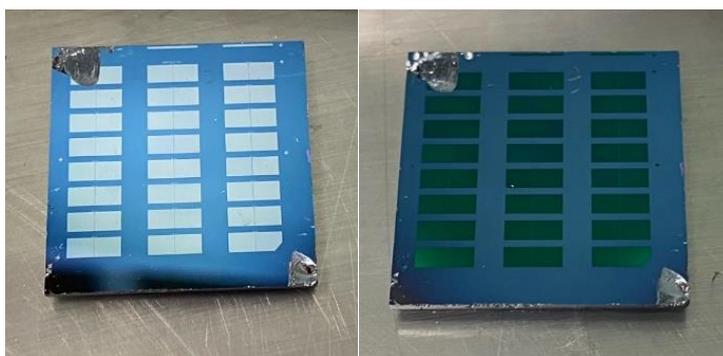


図 2.26 (a)アニール処理前の基板（左図）、アニール後の基板（右）

## 2.6.2. アニール処理前後の I-V 特性の評価

ケースレーソースメータ 2636B を用い、SiNW の I-V 特性を測定した。センサのソースとドレインの電極にプローブを当て、 $-0.1\text{ V}\sim 0.1\text{ V}$  の範囲を  $10\text{ mV}$  ステップで電圧スイープし、SiNW に流れる電流を測定した。測定した電流値が低いので、Ti 電極と SiNW の接触抵抗が高いことが考えられた。よって Ti 電極と Si 界面の接触抵抗を低減させるため、拡散炉を用いて Ar( $100\text{ sccm}$ ) 雰囲気中、 $400\text{ }^\circ\text{C}$  で  $30$  分加熱した。その後、I-V 特性を再度測定し、電流が増大したかどうか調べた。

図 2.27 は図 2.22 で示した NW 幅  $29.8\text{ nm}$  の SiNW のアニール処理前後における I-V 特性である。幅  $29.8\text{ nm}$  の SiNW では、アニール前に電圧  $0.1\text{ V}$  を印加した時の  $14\text{ nA}$ 、アニール後は  $0.96\text{ }\mu\text{A}$  に増大した。図 2.28 は図 2.22 で示した NW 幅  $36.9\text{ nm}$  の SiNW のアニール前後における I-V 特性である。幅  $36.9\text{ nm}$  の SiNW では、アニール前に電圧  $0.1\text{ V}$  を印加した時の  $2.9\text{ nA}$ 、アニール後は  $1.9\text{ }\mu\text{A}$  に増大した。図 2.29 は図 2.22 で示した NW 幅  $57.9\text{ nm}$  の SiNW のアニール前後における I-V 特性である。幅  $57.9\text{ nm}$  の SiNW では、アニール前に電圧  $0.1\text{ V}$  を印加した時の  $5.2\text{ nA}$ 、アニール後は  $0.12\text{ }\mu\text{A}$  に増大した。どれも電流は増大し、導通が取れ、アニール処理の効果を確認することができた。そのほかの SiNW はアニール前後どちらも導通が確認できなかった。

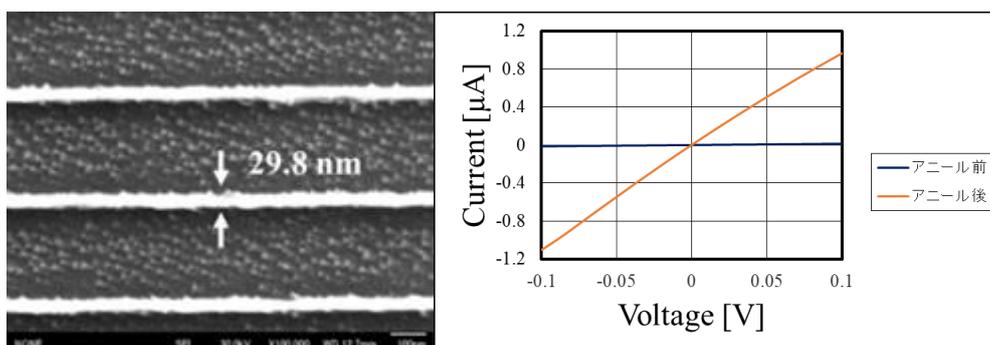


図 2.27 幅  $29.8\text{ nm}$  の SiNW の SEM 像とアニール処理前後の IV 特性

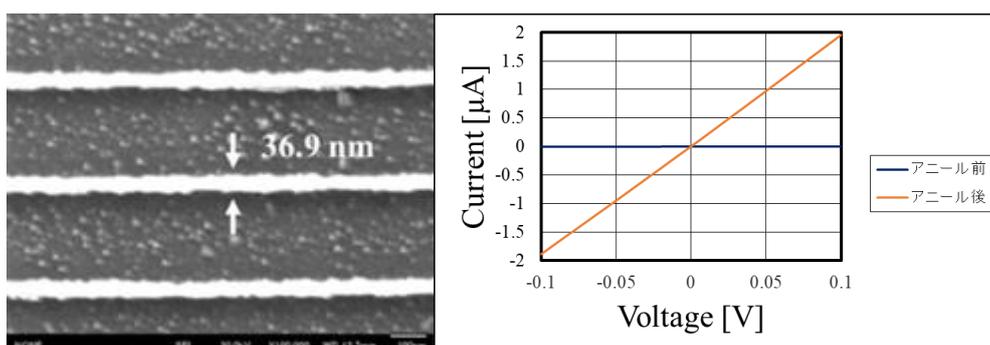


図 2.28 幅  $36.9\text{ nm}$  の SiNW の SEM 像とアニール処理前後の IV 特性

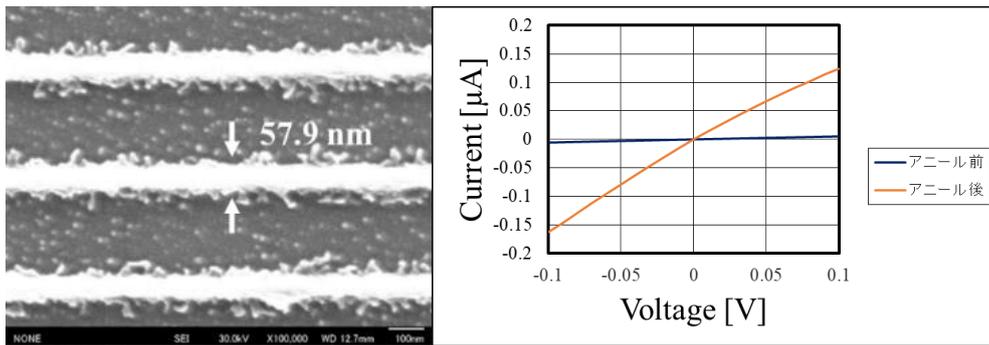


図 2.29 幅 57.9 nm の SiNW の SEM 像とアニール処理前後の IV 特性

## 2.7. フォトリソグラフィを用いた絶縁膜形成

Ti 電極間のリーク電流を防ぐためフォトリソグラフィを用いて絶縁性フォトレジスト(SU-8 3005, 日本化薬)で電極を被覆した。レジスト膜厚は  $5\ \mu\text{m}$  で、電極間に架橋された SiNW の両側  $1\ \mu\text{m}$  に重なる絶縁膜を以下の手順で形成した。

### (1) 基板洗浄

アセトン1分、エタノール1分、純水1分の順に超音波洗浄を行い、 $115\ ^\circ\text{C}$ のホットプレートで5分加熱し、基板を乾燥させた。

### (2) レジスト塗布

基板上にフォトレジスト(SU-8 3005, 日本化薬)を滴下し、 $500\ \text{rpm}$ (10秒)→ $4000\ \text{rpm}$ (30秒)の順でスピコートした。

### (3) プリベーク

塗布したレジスト中の溶媒や水分を除去するために、 $95\ ^\circ\text{C}$ のホットプレートで3分間ベークした。

### (4) 露光

2.3.1 で使用した両面マスクアライナー(PEM-800, ユニオン光学)を用いて露光した。実験時の照度測定結果は  $15.7\ \text{mW}/\text{cm}^2$  だったので、露光条件である露光量  $80\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  を得るために露光時間を  $5.1\ \text{s}$  に設定した。使用したマスクのレイアウトパターンは絶縁膜間距離がすべて  $12\ \mu\text{m}$  のものである。今回は重ね露光をするため、基板上に描かれたレイアウトパターンのアライメントと絶縁処理用のマスク上にレイアウトパターンが描かれたアライメントの XY 座標と  $\theta$  方向を合わせなければいけない。顕微鏡を用いてアライメントの位置とナノワイヤが架橋する電極間の  $\theta$  方向を合わせて露光した。

### (5) 露光後ベーク

露光部を硬化させるため、 $65\ ^\circ\text{C}$ で1分間ベークし、さらに  $95\ ^\circ\text{C}$ で3分間ベークした。

### (6) 現像とリンス

現像液(SU-8 developer, Microposit)に4分間基板を浸漬し現像した後、イソプロピルアルコール(IPA)中に2分間浸漬しリンスした。その後、光学顕微鏡でそれぞれの電極間の上端、NW 形成部分、下端の3箇所を撮影した。画像を図 2.30 に示す。形成されたすべての絶縁膜で基板とレイアウトパターンの重ね合わせができたことを確認した。

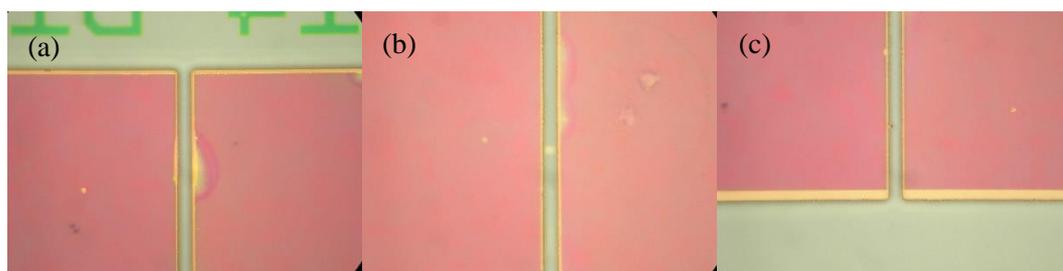


図 2.30 絶縁層観察写真 (a)上端 (b)NW 形成部 (c)下端

## 2.8. 外部電極基板へのワイヤボンディング

センサから直接導線を接続することはできないため、図 2.31、図 2.32 に示す外部電極基板とセンサを図 2.33 に示すワイヤボンダ(7476D, WESTBOND)を用いてワイヤボンディングする。図 2.31 には NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサ、図 2.32 には NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサを設置した。図 2.32 の外部電極基板には SiNW の基板設置部分の銅電極部が残っており、デバイスの裏側から電圧を印加し FET 特性の測定が可能となっている設計となっている。まず、センサを外部電極基板に接着剤で固定させる。図 2 には導電性のある接着剤を使用した。次に SOI 基板上と銅電極の間を絶縁樹脂(ZC-203Ti, ペルノックス)で固める。これはワイヤが重みで断線するのを防ぐためである。最後にセンサの電極と外部電極間をワイヤボンディングする。外部電極は左右に 6 枚ずつあるうちのそれぞれ 1 枚ずつにワイヤを 6 本接続した。

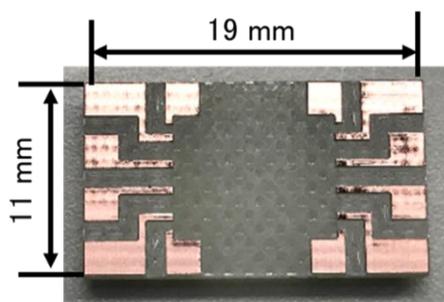


図 2.31 外部電極基板 (NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサに使用)

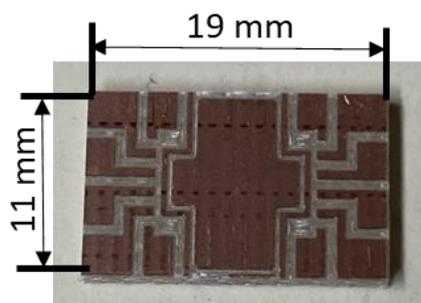


図 2.32 外部電極基板 (NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサに使用)



図 2.33 ワイヤボンダ(7476D, WESTBOND)

## 2.9. ポリチューブの設置と基板全体の絶縁

ワイヤボンディングが終わったら、ポリチューブの設置によるマイクロ流路セルの形成及び基板全体の絶縁を行う。まず外部電極に導線をはんだ付けする。次に内径 2 mm のポリチューブをセンサの NW 部分に設置し、絶縁樹脂で固める。この時、絶縁樹脂がポリチューブ内に侵入しないように、あらかじめポリチューブの周囲を少量の絶縁樹脂で固める。最後にワイヤやはんだが露出しないように、外部電極基板全体を絶縁樹脂で固める。絶縁処理後の SiNW バイオセンサを図 2.34 に示す。

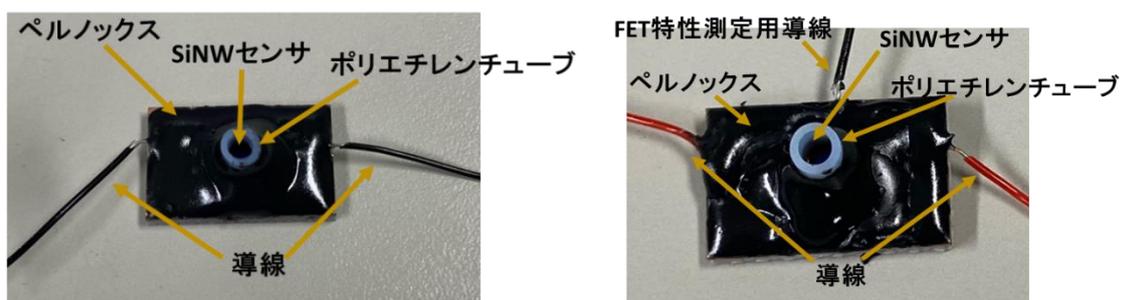


図 2.34 絶縁処理後の SiNW バイオセンサ外観図

### 3. 抗原抗体反応測定

#### 3.1 SiNW の表面処理

SiNW バイオセンサを高感度化するため、SiNW の表面処理は非常に重要である。以前当研究室はアミノシランカップリング剤を使用して、SiNW の表面処理を行った。しかし、シランカップリング処理は、加水分解により、アミノシランの結晶が析出して基板表面が汚れてしまうため、検出感度にも影響すると考えている。本研究ではシランカップリング剤より安定性を持つホスホン酸を使用した。ホスホン酸処理は SiNW の表面に高密度かつ安定な自己組織化単分子膜を形成することで、生体分子の付着率の向上が期待できる。ホスホン酸に浸漬したのち、加熱することでホスホン酸と Si の間で脱水反応が起き結合する。これにより、基板表面にアミノ基が現れるので、生体分子が付着しやすくなる。ホスホン酸処理の手順を以下に示す。また、ホスホン酸処理の反応模式図を図 3.1 に示す。

- (1)1 mol/L の希塩酸に 30 分浸漬した。
- (2)1 mmol/L のホスホン酸に 24 時間浸漬した。
- (3)真空低温乾燥機(ADP200 ヤマト科学)を用いて真空中で 140℃、48 時間加熱した。
- (4)2-プロパノールで 1 分超音波洗浄した。

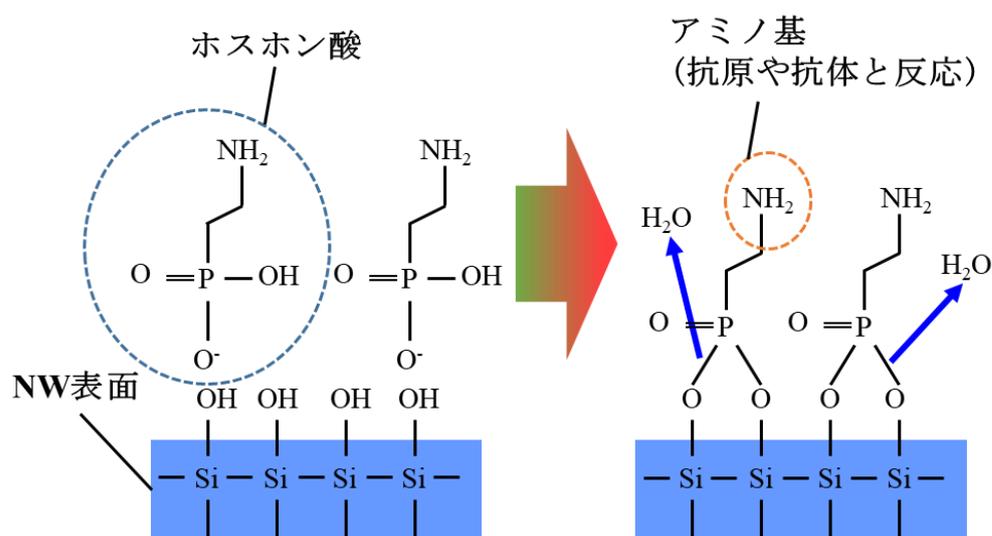


図 3.1 ホスホン酸処理における SiNW 表面の分子構造

## 3.2 測定手順

SiNW に生体分子が付着することで SiNW の抵抗値が変化し、抵抗変化率は増加する。したがって、作製した SiNW バイオセンサの検出感度を評価するため、抗原および抗体の反応測定をソースメータ (2636B ; KEITHLEY) を使用して行った。抗原抗体反応の測定手順を図 3.1 に示す。抗原であるアルブミンをセンサに投入することで SiNW 表面にアルブミンが付着する。次に、測定対象である免疫グロブリン G(IgG) と反応しないブロックアルブミンをセンサに投入する。SiNW 表面でアルブミンが付着しなかった箇所にブロックアルブミンが付着する。さらに、アルブミンおよびブロックアルブミンで SiNW 表面が被覆されたことを確認するために、アルブミンおよびブロックアルブミンと反応しないコントロール抗体をセンサに投入する。最後に、測定対象である IgG をセンサに投入し、SiNW に付着したアルブミンとの特異的な抗原抗体反応を検出する。以下、詳しい手順を手順を示す。

- (1) PBS をポリチューブ内に 10  $\mu$ L 滴下した。PBS 中で 0.1 V の電圧を SiNW に印加し、電流値を 5 秒ごとに 200 点測定した。さらに、-0.1 V~0.1V の範囲を 10 mV ステップで 20 点電圧スイープし、電流値を測定した。このプロセスによって、基準電流を決められる。その後、ポリチューブ内の溶液を吸引し、次の溶液と交換した。
- (2) ターゲット IgG 生体分子を特異的に検出するため、IgG と特異的に結合する抗原アルブミンを SiNW に付着させる。できるだけ多くのアルブミン分子を SiNW 表面のアミノ基と結合させるため、ここで高濃度 10  $\mu$ M のアルブミンを使用した。アルブミン溶液を 10  $\mu$ L 反応チューブに導入し、20 分間を反応させた。(1)と同じように 0.1 V の印加電圧における時間変化と -0.1 V~0.1V の範囲での電流変化を測定した。
- (3) アルブミンと結合していないアミノ基をブロックさせるため、濃度 10  $\mu$ M の BSA を滴下し、(1)と同じように 0.1 V の印加電圧における時間変化と -0.1 V~0.1V の範囲での電流変化を測定した。
- (4) アルブミンと結合しないことを確認するため、濃度 8.9  $\mu$ M の Rabbit-IgG を 10  $\mu$ L 滴下し、(1)と同じように 0.1 V の印加電圧における時間変化と -0.1 V~0.1V の範囲での電流変化を測定した。
- (5) ターゲット IgG 溶液の検出限界濃度を調べるため、IgG 溶液を低濃度の 6 aM から高濃度の 600 nM まで濃度 10 倍ごとに 10  $\mu$ L 滴下し、(1)と同じように 0.1 V の印加電圧における時間変化と -0.1 V~0.1V の範囲での電流変化を測定した。

^: ホスホン酸アミノ基   ●: ブロック  
 ⊖: アルブミン       : IgG

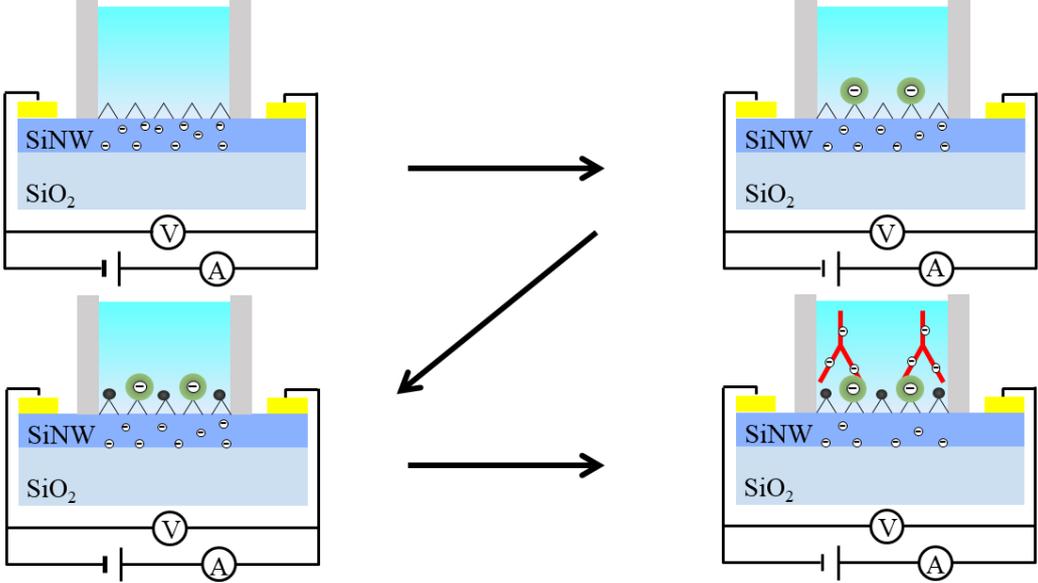


図 3.2 抗原抗体反応模式図

### 3.3. 測定の結果及び評価

#### 3.3.1. FET 特性

生体分子検出測定において SiNW バイオセンサから電界効果トランジスタ (FET) 特性を確認することは生体分子の検出が可能なデバイスであるかが判断可能という非常に重要な意味を持つ。電界効果コンデンサはゲート、ソース、ドレインの3つの電極があり、ゲート-ソース間に加える電圧によってドレイン-ソース間に流れる電流を制御できる。電界効果トランジスタを SiNW バイオセンサに置き換えると、SiNW の両端の Ti 電極がドレインとソースに対応し、生体分子が持つ電荷がゲートの役割を果たす。つまり、FET 特性を確認することで生体分子の持つ電荷によって電流量の変化が得られるデバイスであるかどうかを確認することができる。

FET 特性の測定について今回、front gate 印加法と back gate 印加法を使用した。front gate 印加法は図 2.31 に示した外部電極基板で作製した NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサのポリチューブ内に PBS を 10  $\mu$ L 滴下し、電極間の SiNW に 0.1 V の電圧を印加する。その後、ポリチューブ内の PBS に AgCl 参照電極を浸しそこから -1.0 V~1.0V の範囲を 100 mV ステップで 20 点電圧スイープ印加し、電流値を測定した。図 3.3 に NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサの測定結果を示す。

Back gate 印加法は図 2.32 に示した外部電極基板で作製した NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサのポリチューブ内に PBS を 10  $\mu$ L 滴下し、電極間の SiNW に 0.1 V の電圧を印加する。その後、導線を通じて底面の銅板から -1.0 V~1.0V の範囲を 100 mV ステップで 20 点電圧スイープ印加し、電流値を測定した。図 3.4 に NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサの測定結果を示す。

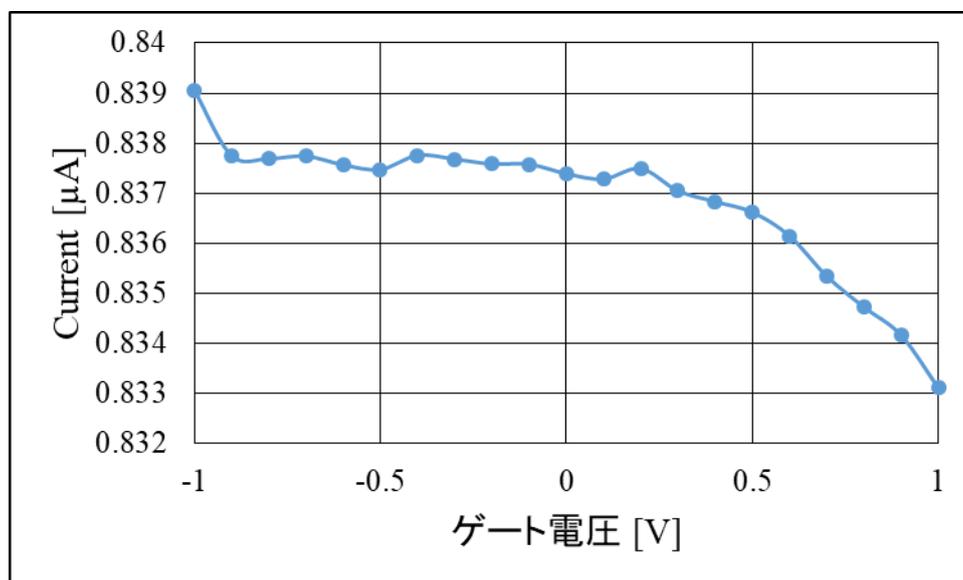


図 3.3 NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサの FET 特性測定結果

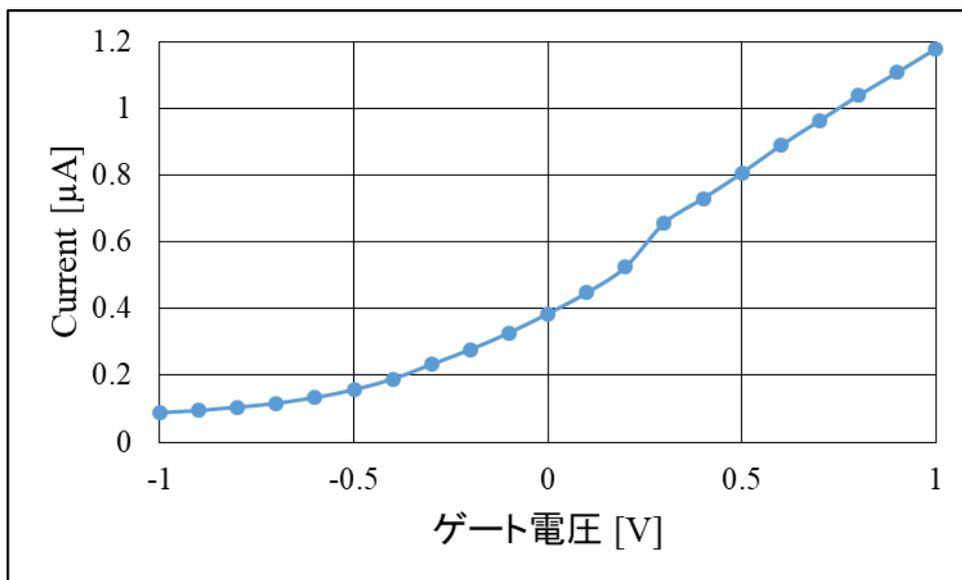


図 3.4 NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサの FET 特性測定結果

図 3.3 より NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサからはゲート電圧の増加によるチャネル電流の増大が見られなかった。これは、NW 幅が太いことや、均一エッチングがされておらず Si 層がまだ残っている可能性があることが考えられる。

図 3.4 より NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサは負の電圧を印加しているときには電流が抑えられ、正の電圧を印加しているときには電流値の上昇が見られた。これは、負の電圧の印加により SiNW 表面のキャリアが欠乏し、電流量が減少していることが確認できる。逆に、正の電荷を印加することで SiNW 表面にキャリアが蓄積し、電流量が増加していることも確認できる。これらの結果からこのデバイスは生体分子の持つ負電荷によって電流値の変化が得られるデバイスであることが確認された。

### 3.3.2. 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサを用いた生体分子の検出実験結果

図 3.5 は NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサによる PBS およびアルブミン、BSA、Rabbit-IgG、濃度 0.6 fM~600 nM の IgG 溶液を反応させたときの電流値の時間変化である。測定を進めるごとに電流値は上昇している。n 型の SiNW バイオセンサに対して、負電荷の生体分子が付着すると電流は本来減少するはずであるが、電流上昇が起きていることからバイオセンサとして動作をしていないことが分かった。考えられる原因としては SiNW の表面の繊維状のものにより NW 表面状態が良くないこと、NW 幅が太い SiNW であったこと、基板の均一エッチングができておらず Si 層がまだ残っていたことなどが考えられる。

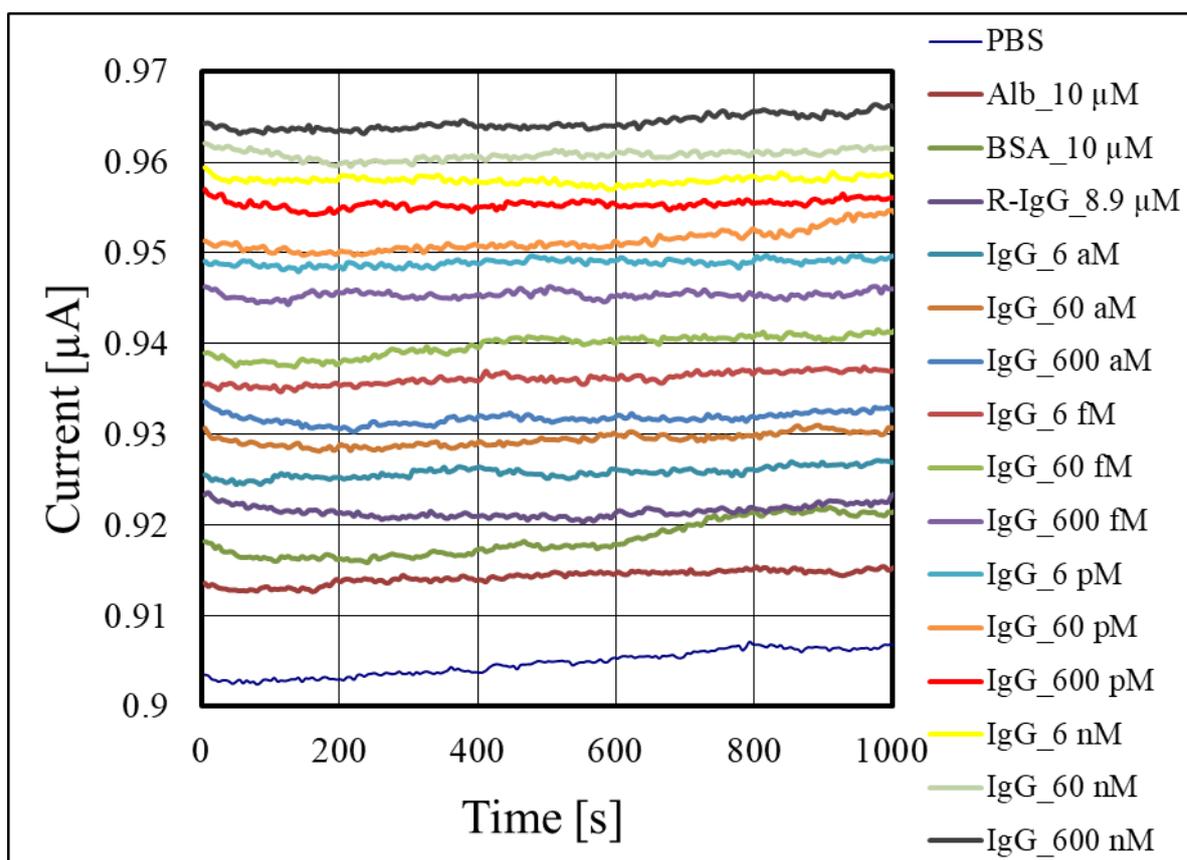


図 3.5 NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサを用いた  
抗原抗体反応による電流連続モニタリングの結果

図 3.6 に NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサにおける抵抗変化率の濃度依存性を示す。それぞれの測定における抵抗変化率は、測定によって得られた抵抗を  $R$ 、IgG 反応前で電流が最も低く安定しているアルブミン測定時の抵抗値を  $R_0$  とすると以下の式で求められる。

$$\frac{(R - R_0)}{R_0} \times 100 \% \quad (3.3.1)$$

IgG 濃度の増加に伴い抵抗変化率は負の方向へ減少している。これはバイオセンサとして正しく動作していないことを示しており、SiNW に生体分子が付着することによる電流値が減少を確認できなかったといえる。

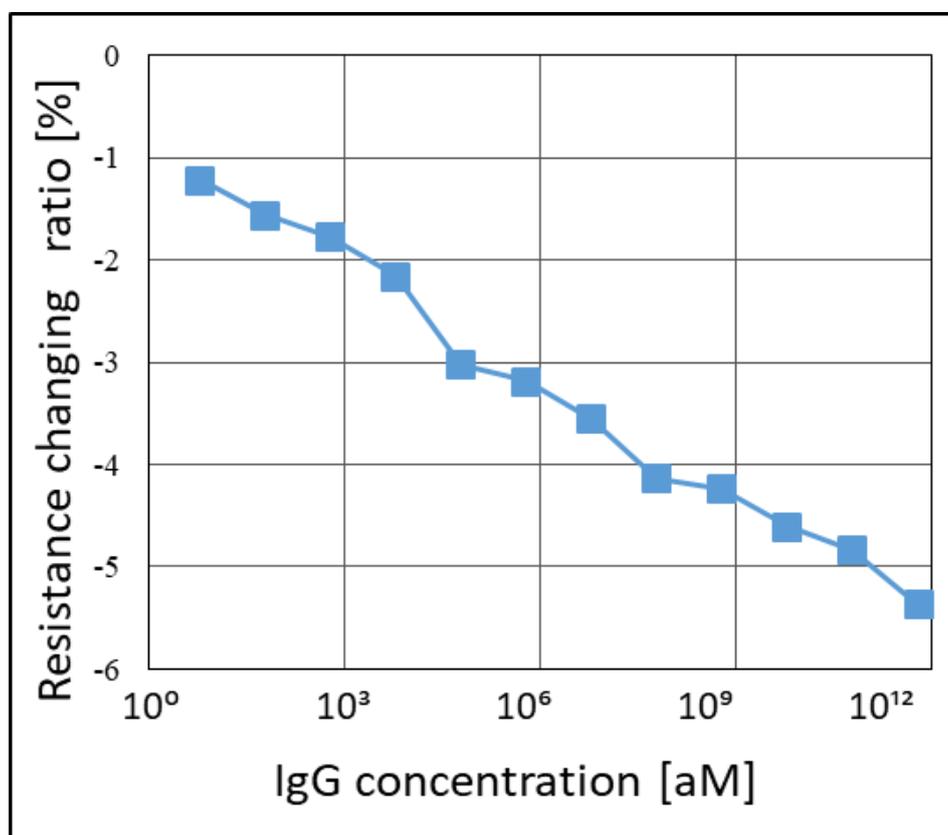


図 3.6 NW 幅 57.9 nm の SiNW バイオセンサを用いた  
抗原抗体反応による抵抗変化率の IgG 濃度依存性

### 3.3.3. 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサを用いた生体分子の検出実験結果

図 3.7 は NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサによる PBS およびアルブミン、BSA、Rabbit-IgG、濃度 6 aM~600 nM の IgG 溶液を反応させたときの電流値の時間変化である。PBS 溶液中の電流はだんだん下がっていき、500 秒後に安定になった。PBS 溶液中の電流は基準電流とする。アルブミン溶液をセンサ部へ導入し、時間の推移による電流値が下がっているためアルブミン分子が SiNW 表面に付着したことが確認できた。BSA 溶液を導入し、電流の減少が見られなかった。それは SiNW 表面がアルブミン分子に覆われているため、非特異的結合がなかったということが分かった。Rabbit-IgG を反応させても電流が下がらなかったことからアルブミンと結合しないことを確認できた。IgG 濃度 6 aM、60 aM では電流値の減少は見られず、600 aM から電流値の減少が見られたことから検出限界の濃度は 600 aM であると言える。IgG 濃度 600 aM から 6 pM までは 1000 秒時点での電流は順調に下がっているが 0~400 秒の間では低い電流値から上昇していきその後安定している。60 pM からは 1000 秒時点での電流値の上昇が見られた。6 pM から電流が下がらなくなったのは 6 pM で飽和したと考えられ、電流が上がったのは図 3.7 から分かるよう電流が安定していないためと考えられる。

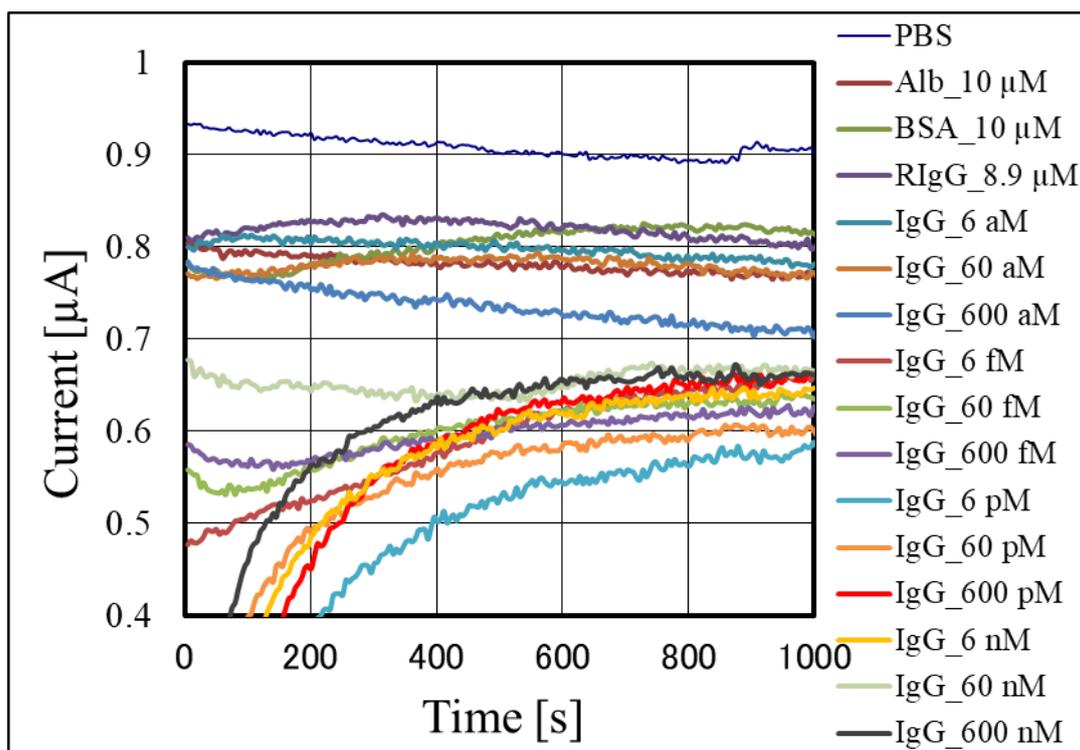


図 3.7 NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサを用いた  
抗原抗体反応による電流連続モニタリングの結果

図 3.8 に NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサにおける抵抗変化率の濃度依存性を示す。それぞれの測定における抵抗変化率は、測定によって得られた抵抗を  $R$ 、IgG 反応前で電流が最も低く安定しているアルブミン測定時の抵抗値を  $R_0$  として 3.3.1 式で求めた。

IgG 濃度 6 aM、60 aM では抵抗変化は見られなかった。これは、検出に用いた試料溶液は 10  $\mu$ L なので、6 aM と 60 aM の IgG 溶液では分子量が 36 と 360 分子と僅かであるため低濃度の生体分子ではキャリアの欠乏が十分に起きておらず、NW 内の空乏層に変化が起きていないと考えられる。600 aM から 6 pM まで濃度の増加に伴い抵抗変化率の増加が確認できる。これは SiNW に生体分子が付着することにより NW 表面のキャリアが欠乏し空乏層が広がることにより電流値が減少したことを確認できたといえる。6 pM で抵抗変化率のピークを迎え、抵抗変化率は 31.8 %であった。60 pM から抵抗変化率の上昇が見られなかったのでここで飽和したと考えられる。

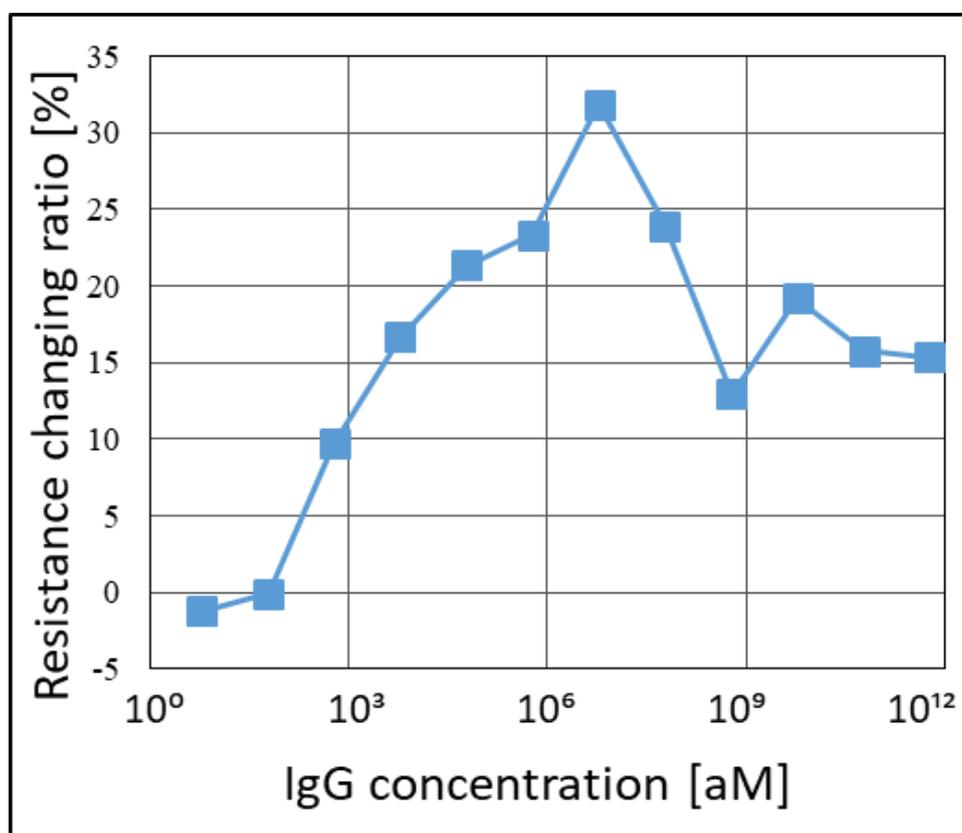


図 3.8 NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサを用いた  
抗原抗体反応による抵抗変化率の IgG 濃度依存性

### 3.4. 同じ幅、異なる不純物濃度を持つ SiNW バイオセンサによる IgG 生体分子検出結果の比較と評価

本研究で作製した不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  のデバイスと、過去に当研究室で OCD 塗布回転速度 2000 rpm, 熱拡散温度  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  で作製した不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、SiNW 幅 33.5 nm の SiNW バイオセンサの測定結果を用いて不純物濃度依存性の評価を行った。不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  のデバイスは本研究と同じ工程で作製されたデバイスであるが、エッチングによる SiNW の形成は図に示した東京大学の高密度エッチング装置を用いて行った。図 3.9 に不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの抗原抗体反応による電流連続モニタリングの結果を示す。抗原抗体反応の測定手順は本研究と同じ順序で行った。図 3.9 の結果から、IgG 濃度 6 aM ではあまり電流の変化はないが 60 aM から電流の減少が確認できる。図 3.5 の不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの結果と比較をすると、不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサは電流が非常に安定している。これは、不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  では不純物のドーピング量が少なく、キャリアとして移動する自由電子が少ないことが原因と考えられる。

図 3.10 に不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサと不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの抗原抗体反応による抵抗変化率の IgG 濃度依存性を示す。IgG 濃度 6 aM では抵抗変化率の変化はあまり見られないが、60 aM から抵抗変化率は増加しており、飽和することなく 600 nM で抵抗変化率 20.0% の測定結果が得られた。図 3.6 の不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの結果と比較をすると、不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの検出濃度は 60 aM で、不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサでは検出濃度は 600 aM であった。これは、不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの方が低濃度の検出が可能であることが言える。しかしながら、不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサでは IgG 濃度 6 pM の検出において抵抗変化率 31.8% を得られているため、検出感度は不純物濃度が低いものの方が高いという結果が得られた。不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサにおいて高濃度生体分子検出時の電流の不安定は、不純物濃度が低いため絶縁領域が広がり電流が流れる部分が少なくなっていることが考えられる。

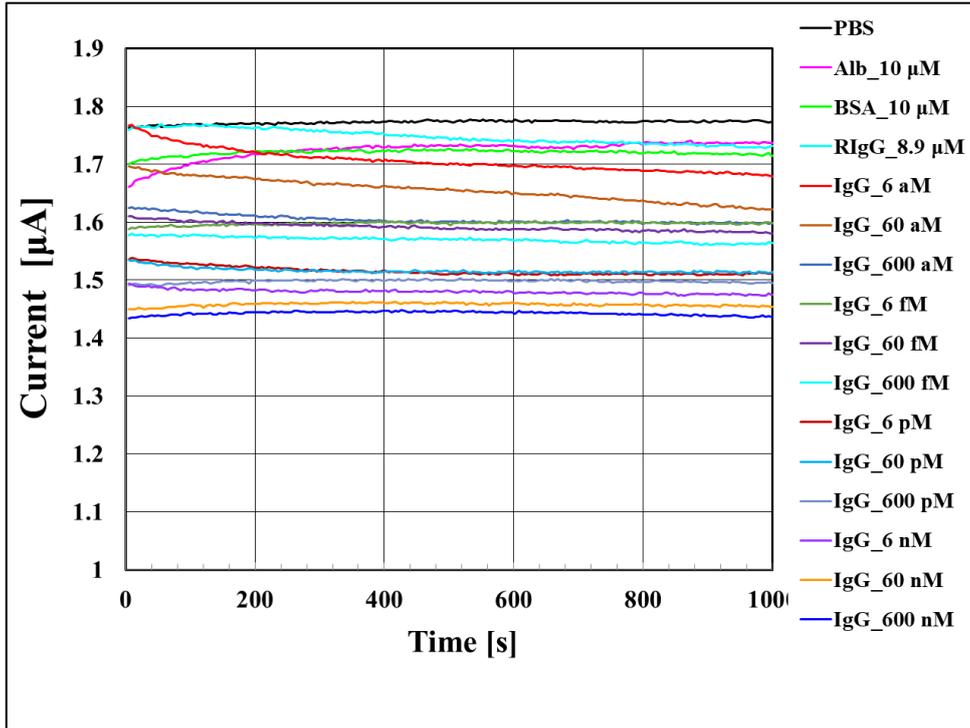


図 3.9 不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの抗原抗体反応による電流連続モニタリングの結果

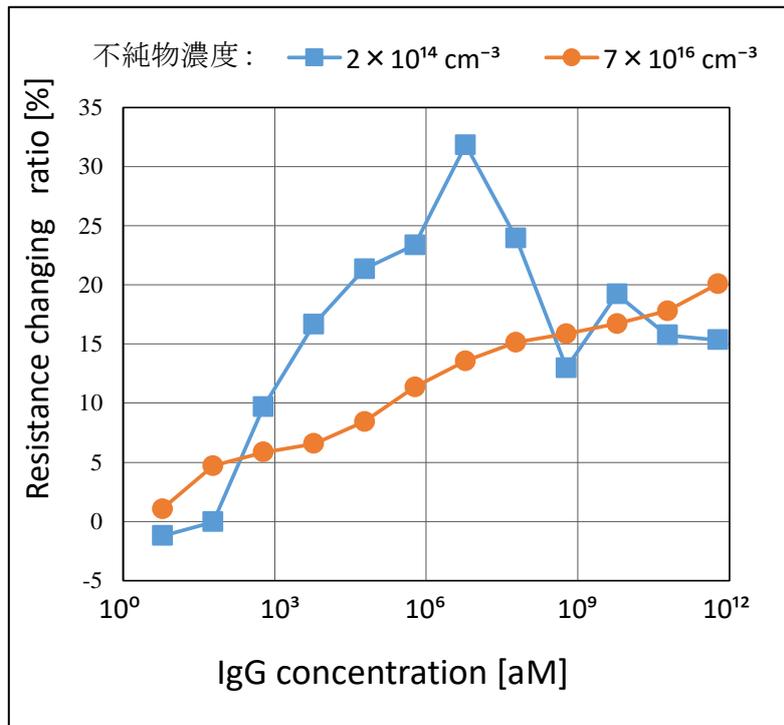


図 3.10 各不純物濃度における IgG 濃度に対する抵抗変化率

## 4. まとめ

フォトリソグラフィと電子線リソグラフィを用いて SiNW を作製し以下の結果を得られた。

- (1)OCD の熱拡散温度を変更することで異なる不純物濃度を持つ基板の作製が可能であること確認。900 °C、1000 °Cでは不純物濃度 $6\sim 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、800 °Cでは不純物濃度 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ が得られた。
- (2)電子線描画の露光条件の制御で電子線照射幅と露光量による HSQ NW の形成幅依存性を確認。NW 幅 16.9~97.6 nm の HSQ NW の形成を確認。
- (3)ソフトプラズマエッチング装置を用いてエッチング条件の検討を行い、CF<sub>4</sub>ガス圧力 15 Pa、電流値 10.5 mA でのエッチングによって NW 幅 23.4~57.9 nm の SiNW の形成を確認。
- (4)アニール処理による Ti 電極と Si の界面抵抗低減を確認。
- (5)不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、NW 幅 36.9 nm の SiNW バイオセンサを用いて生体分子検出実験を行い、600 aM~6 pM の範囲で IgG 濃度増加に伴い、抵抗変化率の増加を確認。IgG 濃度 6 pM において抵抗変化率 31.8 %の増加を確認。
- (6)不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサとの比較、評価を行い、不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの方が生体分子検出時の抵抗変化率が高いということを得たが電流が不安定であることを確認。電流の不安定は不純物濃度が低いため絶縁領域が広がり電流が流れる部分が少なくなっていることに関係すると考えられる。また、不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの検出濃度は 60 aM、不純物濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの検出濃度は 600 aM で、不純物濃度  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の SiNW バイオセンサの方が低濃度の生体分子検出が可能であることを確認。

## 5. 今後の課題

本研究では2種類の不純物濃度のデバイスでの評価のみで、最適条件はいまだ見つかっていないため引き続き高感度検出のための不純物濃度最適条件の検討をする必要がある。また、エッチングによる SiNW 作製が不安定のため SiNW 形成のためのエッチング条件の検討も必要である。生体分子検出測定においては抗原抗体特異的結合反応を高感度に検出させるため、SiNW 表面処理法及び生体分子の固定化法について検討をする必要がある。

## 6. 参考文献

- [1] G. j. Zhang, L. Zhang, M. J. huang, Z. H. H. Luo, G. K. I. Tay, E. J. A. Lim, T. G. Kang , Y. Chen, “Silicon nanowire biosensor for highly sensitive and rapid detection of Dengue virus,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.146, pp.138-144, (2010).
- [2] 田代朋也.: “電子線リソグラフィによる Si ナノワイヤバイオセンサの作製と低濃度抗体検出” 修士論文, (2016)
- [3] 曾根逸人.: “ケイ素系ナノワイヤ ～作製からセンサ応用まで” , 炭素とケイ素の元素科, 松本英之・大谷朝男監修 海野雅史編, p.211, (2014)
- [4] “astamuse | 技術情報 | シリコンウエハのドーパント濃度測定方法” astamuse, <https://astamuse.com/ja/published/JP/No/1999135586>

## 7. 研究業績

岡部圭、大嶋駆、張慧、曾根逸人、電子線描画法による Si ナノワイヤバイオセンサ作製とアニール処理接触抵抗低減、技術開発と人材育成に関する交流会、P29、桐生市、市民文化会館、2020 年 1 月 8 日

## 8. 謝辞

本研究を進めるに当たり、様々なご指導ご鞭撻を賜りました群馬大学大学院理工学府電子情報部門の曾根逸人教授に心より感謝いたします。

日頃の研究においてご指導、ご協力いただいた群馬大学大学院理工学府電子情報部門の張慧助教授に深く感謝申し上げます。

本論文の主査を担当していただきました群馬大学大学院理工学府電子情報部門の花泉修教授、副査を担当していただきました群馬大学大学院理工学府電子情報部門の尹友准教授に深く感謝申し上げます。

本研究での研究環境を支えてくださった尾池弘美技術専門職員、野口克也様に心より感謝いたします。

最後に日頃の研究にあたりご協力いただいた新井出海くんをはじめとする曾根研究室の皆様に心より感謝いたします。