

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年5月19日(19.05.2022)



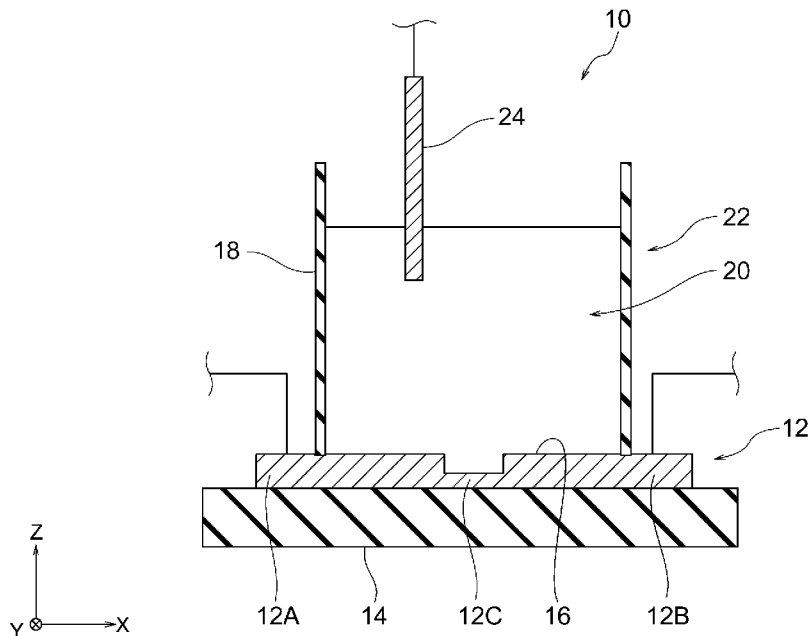
(10) 国際公開番号

WO 2022/102759 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/414 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/041808
- (22) 国際出願日: 2021年11月12日(12.11.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-189027 2020年11月12日(12.11.2020) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 坂田 利弥 (SAKATA Toshiya); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 齋藤 暁子 (SAITO Akiko); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 西谷 象一 (NISHITANI Shoichi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人ドライト国際特許事務所 (DORAIT IP LAW FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿六丁目15番1号 ラ・トゥール新宿411号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) **Title:** BIOSENSOR, METHOD FOR MANUFACTURING FIELD EFFECT TRANSISTOR FOR BIOSENSOR, AND FIELD EFFECT TRANSISTOR FOR BIOSENSOR

(54) 発明の名称: バイオセンサ、バイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法、及びバイオセンサ用の電界効果トランジスタ



(57) **Abstract:** Provided are: a biosensor which has a simpler configuration and can be manufactured through a simpler manufacturing process than conventional biosensors; a method for manufacturing a field effect transistor for a biosensor; and a field effect transistor for a biosensor. A biosensor 10 for detecting an electric signal that varies with the ion con-

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4. 17に規定する申立て:

- 一 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4. 17(v))

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

centration of a solution 20 comprises: a FET 12 composed of an ITO film 16 and provided on a glass substrate 14; and a storage part 22 for storing the solution 20 containing a sample. The ITO film 16 has a source electrode 12A, a drain electrode 12B, and a channel part 12C that is disposed between the source electrode 12A and the drain electrode 12B and is in contact with the solution 20. The film thickness of the channel part 12C is formed thinner than those of the source electrode 12A and the drain electrode 12B.

(57) 要約: 従来に比して簡易な構成で、かつ、簡単な製造工程で製造することができるバイオセンサ、バイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法、及びバイオセンサ用の電界効果トランジスタを提供する。溶液20のイオン濃度に応じて変化する電氣的信号を検出するバイオセンサ10であって、ガラス基板14上に設けられた、ITO膜16からなるFET12と、試料を含む溶液20が貯留される貯留部22と、を備える。ITO膜16は、ソース電極12Aと、ドレイン電極12Bと、ソース電極12Aとドレイン電極12Bとの間に配置され、かつ、溶液20と接するチャネル部12Cと、を有する。チャネル部12Cの膜厚は、ソース電極12A及びドレイン電極12Bの膜厚よりも薄く形成されている。

明 細 書

発明の名称：

バイオセンサ、バイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法、及び
バイオセンサ用の電界効果トランジスタ

技術分野

[0001] 本明細書で開示される技術は、バイオセンサ、バイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法、及びバイオセンサ用の電界効果トランジスタに関する。

背景技術

[0002] 近年、電界効果トランジスタを検出素子として用いるバイオセンサが知られている。特に、試料を投入する溶液中にゲート電極を浸漬させたイオン感应性電界効果トランジスタを用いたバイオセンサは、生体分子やイオンの電荷を直接検出することが可能であるため、非標識、非侵襲的な生体機能の計測に有効である。

[0003] 例えば、特許文献1には、イオン感应性の電界効果トランジスタを検出部に備えるバイオセンサが開示されている。特許文献1のバイオセンサにおける電界効果トランジスタでは、半導体基板の表面にソース電極及びドレイン電極が形成され、半導体基板上の両電極間に位置する箇所にゲート絶縁膜が形成され、ゲート絶縁膜上には金属電極が形成されている。さらに、この金属電極は、試料を含む溶液中に浸漬された参照電極（ゲート電極）と配線を介して電氣的に接続されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-45417号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、イオン感応性の電界効果トランジスタを用いた従来のバイオセンサは、基板上に形成された絶縁膜や金属電極等の複数の層によって電界効果トランジスタが実現されているため、電界効果トランジスタの構成が複雑なものとなり、また、電界効果トランジスタを製造するために複数回の工程が必要になるという問題があった。

[0006] 本発明は、上記の点に鑑みて創作されたもので、従来に比して簡易な構成で、かつ、簡単な製造工程で製造することができるバイオセンサ、バイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法、及びバイオセンサ用の電界効果トランジスタを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るバイオセンサは、溶液のイオン濃度に応じて変化する電気的信号を検出するバイオセンサであって、基板上に設けられた、導電性薄膜からなる電界効果トランジスタと、試料を含む前記溶液が貯留される貯留部と、を備え、前記導電性薄膜は、ソース電極と、ドレイン電極と、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に配置され、かつ、前記溶液と接するチャンネル部と、を有し、前記チャンネル部の膜厚は、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の膜厚よりも薄く形成されている。

[0008] 本発明に係るバイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法は、溶液のイオン濃度に応じて変化する電気的信号を検出するバイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法であって、ソース電極及びドレイン電極の形成予定位置に開口部を有するとともに、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の間に形成されるチャンネル部の形成予定位置にマスク部を有したフォトリソマスクを、基板と前記マスク部との間に間隙が形成されるように、前記基板上に配置する配置工程と、前記フォトリソマスクを配置した前記基板上にスパッタリング法によって導電性薄膜からなる前記電界効果トランジスタを形成する薄膜形成工程と、を含み、前記薄膜形成工程では、前記導電性薄膜の前記ソース電極と前記ドレイン電極とを、前記フォトリソマスクの前記開口部に形成し、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の膜厚よりも薄い膜厚の前記導電性薄

膜の前記チャネル部を、前記フォトマスクの前記マスク部と前記基板との間の間隙に形成する。

[0009] 本発明に係るバイオセンサ用の電界効果トランジスタは、溶液のイオン濃度に応じて変化する電氣的信号を検出するバイオセンサ用の電界効果トランジスタであって、前記電界効果トランジスタが基板上に設けられた導電性薄膜からなり、前記導電性薄膜は、ソース電極と、ドレイン電極と、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に配置され、かつ、前記溶液と接するチャネル部と、を有し、前記チャネル部の膜厚が、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の膜厚よりも薄く形成されている。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、従来に比して簡単な構成で、イオン感应性の電界効果トランジスタを検出素子とするバイオセンサを実現することができる。また、従来に比して簡単な製造工程でイオン感应性の電界効果トランジスタを検出素子とするバイオセンサを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施形態に係るバイオセンサの構成を示す概略図である。

[図2]電界効果トランジスタの平面図である。

[図3]電界効果トランジスタのチャネル部を、その厚み方向及びソース電極からドレイン電極に向かう方向の両者に沿った断面から見たときの断面を拡大した拡大図である。

[図4]フォトマスクの平面図である。

[図5]フォトマスクの載置部にフィルムを設けた構成を説明するための側面図である。

[図6]スパッタリング法によるITO膜の成膜過程を示す概略図である。

[図7A]チャネル部の厚みが20nm以下である場合の、本実施形態のFETの伝達特性を示すグラフである。

[図7B]チャネル部の厚みが20nm以下である場合の、本実施形態のFETの出力特性を示すグラフである。

[図8A]チャネル部の厚みが20nm以下である場合の、溶液のpH値を変化させたときのチャネル部の表面電位の経時変化を示すグラフである。

[図8B]チャネル部の厚みが20nm以下である場合の、チャネル部の表面電位に対するpH応答性をまとめたグラフである。

[図9A]チャネル部の厚みが30nmより大きい場合の、本実施形態のFETの伝達特性を示すグラフである。

[図9B]チャネル部の厚みが20nm以下である場合の、本実施形態のFETの出力特性を示すグラフである。

[図10A]白色干渉計搭載レーザ顕微鏡を用いてITO膜の表面を計測したときの写真と、白色干渉計搭載レーザ顕微鏡の計測結果から求めたITO膜の表面高さを示すグラフである。

[図10B]図10Aの点線矢印が示す位置において、平面視でITO膜が非形成でガラス基板が露出している箇所と、ITO膜が形成されている箇所との境界における表面高さをAFMによって測定した測定結果を示すグラフである。

[図11A]スパッタリングの時間とチャネル部の厚みとの関係を示すグラフである。

[図11B]スパッタリングの時間とソース電極及びドレイン電極の厚みとの関係を示すグラフである。

[図12]溶液のpHを変化させた場合の本実施形態のFETの伝達特性を示すグラフである。

[図13A]5wt%のSnO₂組成のITO膜からなる本実施形態のFETの伝達特性を示すグラフである。

[図13B]5wt%のSnO₂組成のITO膜からなる本実施形態のFETの出力特性を示すグラフである。

[図13C]5wt%のSnO₂組成のITO膜をFETとして用いたバイオセンサにおいて、溶液のpH値を変化させたときのチャネル部の表面電位の経時変化を示すグラフである。

[図13D] 5 w t %の SnO_2 組成のITO膜をFETとして用いたバイオセンサについて、チャネル部の表面電位に対するpH応答性をまとめたグラフである。

[図14A] 15 w t %の SnO_2 組成のITO膜からなる本実施形態のFETの伝達特性を示すグラフである。

[図14B] 15 w t %の SnO_2 組成のITO膜からなる本実施形態のFETの出力特性を示すグラフである。

[図14C] 15 w t %の SnO_2 組成のITO膜をFETとして用いたバイオセンサにおいて、溶液のpH値を変化させたときのチャネル部の表面電位の経時変化を示すグラフである。

[図14D] 15 w t %の SnO_2 組成のITO膜をFETとして用いたバイオセンサについて、チャネル部の表面電位に対するpH応答性をまとめたグラフである。

[図15A] 溶液に浸漬してから0週間目の電氣的安定性を示すグラフである。

[図15B] 溶液に浸漬してから1週間目の電氣的安定性を示すグラフである。

[図15C] 溶液に浸漬してから2週間目の電氣的安定性を示すグラフである。

[図15D] 溶液に浸漬してから3週間目の電氣的安定性を示すグラフである。

[図15E] 溶液に浸漬してから4週間目の電氣的安定性を示すグラフである。

[図16] チャネル部の厚みと最大導電率とオンオフ比との関係を示すグラフである。

[図17A] 溶液のpH値を変化させたときのサブスレッショルドスロープを示すグラフである。

[図17B] 溶液のpH値を変化させたときのFETの出力特性を示すグラフである。

[図17C] 10 w t %の SnO_2 組成のITO膜をFETとして用いたバイオセンサにおいて、溶液のpH値を変化させたときのチャネル部の表面電位の経時変化を示すグラフである。

[図17D] 10 w t %の SnO_2 組成のITO膜をFETとして用いたバイオセ

ンサについて、チャネル部の表面電位に対するpH応答性をまとめたグラフである。

[図18]第2実施形態のFETの製造手順を示す図である。

[図19A]図18で説明した製造方法で製造した第2実施形態のFETの伝達特性を示すグラフである。

[図19B]図18で説明した製造方法で製造した第2実施形態のFETの出力特性を示すグラフである。

[図19C]図18で説明した製造方法で製造したITO膜をFETとして用いたバイオセンサにおいて、溶液のpH値を変化させたときのチャネル部の表面電位の経時変化を示すグラフである。

[図19D]図18で説明した製造方法で製造したITO膜をFETとして用いたバイオセンサについて、チャネル部の表面電位に対するpH応答性をまとめたグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] <第1実施形態>

(全体構成)

以下図面に基づいて本発明の実施の形態を詳述する。初めに、本実施形態に係るバイオセンサ10の全体構成を説明する。図1に示すように、本実施形態に係るバイオセンサ10は、ガラス基板14上に形成されたイオン感応性の電界効果トランジスタ(FET:Field Effect Transistor)12と、FET12上に設けられた貯留部22と、を備える。バイオセンサ10では、測定対象物質である試料を含んだ溶液20が貯留部22に貯留されている。バイオセンサ10では、この溶液20のイオン濃度に基づいて変化する電気的信号をFET12によって検出し、得られた検出結果を基に溶液20のイオン濃度の変化等を検出する。なお、測定対象物である試料としては、血液や尿、汗、涙、唾液等の生体サンプル中の細胞、ウイルス、酵素、抗体、DNA等のような生物関連物質を適用することができる。

[0013] FET12は、ガラス基板(基板の一例)14上に形成された単一のIT

O (Indium Tin Oxide、酸化インジウムスズ) 膜 (導電性薄膜の一例) 16 のみによって構成されている。図2に示すように、ITO膜16は、平面視において長尺状をなしており、導電性及び透明性を有している。FET12は、ITO膜16の長手方向 (図1及び図2に示すX軸方向) の一方側に設けられたソース電極12Aと、他方側に設けられたドレイン電極12Bと、ソース電極12Aとドレイン電極12Bとの間に設けられ、かつ、ソース電極12A及びドレイン電極12Bよりも膜厚が薄いチャネル部12Cと、を備える。なお、本実施形態では、ソース電極12Aとドレイン電極12Bとを隔てる形で設けられたチャネル部12CがITO膜16の略中央部分に直線状に配置されている。

[0014] ここで、チャネル部12Cのみが薄い膜厚で形成された本実施形態のFET12では、バイオセンサ10として使用した際に、溶液20の状態に応じてチャネル部12Cに形成される空乏層の厚さが、チャネル部12Cの厚さと同程度になることで、ソース電極12Aとドレイン電極12Bとの間を移動するキャリアがチャネル部12Cにより制限され得る。このため、FET12は、ソース電極12A、ドレイン電極12B及びチャネル部12Cが同じ導電性薄膜で一体形成されているものの、FET12の作用時には、ソース電極12A及びドレイン電極12Bは導電性を示しつつも、チャネル部12Cのみが半導体特性を示すような構成となっている。

[0015] 貯留部22は、ITO膜16上に設けられ、底部にITO膜16が露出した筒状の部材からなっており、底部にITO膜16が露出した内部空間に電解液である溶液20が貯留されている。溶液20としては、例えば、リン酸緩衝溶液を用いることができる。貯留部22に貯留された溶液20は、少なくともFET12のチャネル部12Cの表面を覆っており、チャネル部12Cの表面と接触している。なお、チャネル部12Cの表面上には、溶液20中に投入された試料中の検出対象物質と選択的に結合して、電荷を有するイオンが生じる識別物質 (図示せず) を含ませるようにしてもよい。

[0016] また、溶液20中にはその表面からゲート電極としての参照電極24が浸

漬されている。参照電極 24 は、FET 12 における基準電位であり、例えば Ag / AgCl 電極を用いることができる。参照電極 24 は、貯留部 22 において溶液 20 と電氣的に接続され、チャンネル部 12C に対してゲート電圧を印加する。なお、本実施形態では、バイオセンサ 10 として、溶液 20 中に参照電極 24 が浸漬されている例を示したが、他の構成によって FET 12 のチャンネル部 12C に対して基準電位としてのゲート電圧を印加してもよい。例えば、他のバイオセンサとしては、参照電極 24 を設けず、ITO 膜 16 の裏面に SiO₂ / Si からなる基板を設ける構成とし、その裏面に別途ゲート電極を設けたバックゲート型のバイオセンサであってもよい。この場合、基板の裏面に設けたゲート電極により、チャンネル部 12C に対してゲート電圧を印加することでゲート電位を制御することができ、これにより、本実施形態のバイオセンサ 10 と同様の作用効果を得ることができる。

[0017] (FET の構成)

FET 12 は、同一の ITO 膜 16 上に設けられたソース電極 12A、ドレイン電極 12B、及びチャンネル部 12C のみから構成されている。ソース電極 12A 及びドレイン電極 12B には、それぞれ配線を介して図示しない直流電源及び電流計が電氣的に接続されている。この電流計では、ソース電極 12A とドレイン電極 12B との間を流れる電流（以下、「ドレイン電流」という）を計測できるようになっている。また、ソース電極 12A と参照電極 24 との間には図示しない直流電源が電氣的に接続されている。

[0018] FET 12 に設けられたチャンネル部 12C は、図 2 に示すように、その長さ L1 が例えば 3 mm であり、その幅 W1 が 0.1 mm である。なお、図 2 に示すように、チャンネル部 12C の長さとは、厚み方向である Z 軸方向と直交し、かつ、ソース電極 12A 及びドレイン電極 12B が配置される X 軸方向と直交する Y 軸方向の値であり、幅とは、X 軸方向及び Z 軸方向と直交する X 軸方向の値である。また、チャンネル部 12C は、図 1 に示すように、その膜厚がソース電極 12A 及びドレイン電極 12B の膜厚よりも薄く形成されている。すなわち、ITO 膜 16 では、チャンネル部 12C のみが他の部分

よりも薄い膜厚で形成されている。

[0019] 本実施形態では、チャネル部12Cは、図3に示すように、その厚み方向及びソース電極12Aからドレイン電極12Bに向かう方向の両者に沿った断面（図1及び図3に示す断面）を視たときに、ソース電極12A側及びドレイン電極12B側から中心側に向かうにつれて膜厚が次第に薄くなるテーパ部13A、13Bと、テーパ部13A、13B間に形成されるチャネル薄膜部13Cと、を有する。なお、このようなテーパ部13A、13Bは、後述する製造方法によってFET12を製造した際に形成され得る。

[0020] ここで、FET12を構成するITO膜16のうち、チャネル部12Cの膜厚（厚さ）T2が30nm超となったとき、FET12の半導体特性が低下することを確認したことから、チャネル部12Cの厚さは30nm以下であることが望ましい。なお、チャネル部12Cの厚さは30nm以下であることが望ましいことは、後述する検証試験の欄において図16にて説明する。

[0021] そして、さらには、FET12を構成するITO膜16のうち、チャネル部12Cの膜厚（厚さ）T2は、例えば、20nm以下であることが望ましく、より好ましくは数nm以上、20nm以下であることが望ましい。これは、チャネル部12Cの厚さが空乏層の厚さと同程度になることで、ソース電極12Aとドレイン電極12Bとの間のキャリアの移動に制限がかかり、ドレイン電流をゲート電圧またはチャネル部12C表面の電荷に基づく界面電位により制御することが可能となるからである。

[0022] なお、このようなチャネル部12Cの膜厚（厚さ）T2としては、チャネル部12Cの膜厚のうち最も薄い部分（チャネル薄膜部13C）であることが望ましい。また、この場合、ソース電極12A及びドレイン電極12B（チャネル部12Cを除いた部分）の膜厚（厚さ）T1は、例えば、100nm以上であることが望ましい。

[0023] （FETの製造方法）

次に、図1に示すFET12の製造方法について説明する。まず、洗浄し

たガラス基板 14 上に、図 4 に示すようにパターニングしたフォトマスク 30 を載置する（配置工程の一例）。フォトマスク 30 は、ガラス基板 14 上に載置される載置部 30A を有する。また、フォトマスク 30 には、FET 12 のソース電極 12A 及びドレイン電極 12B の形成予定位置（チャンネル部 12C の形成予定位置を除いた部分）に、FET 12 のソース電極 12A 及びドレイン電極 12B の平面形状と一致する形状の開口部 32A、32B を有し、チャンネル部 12C の形成予定位置に、開口していないマスク部 32C を有したパターン 32 が設けられている。

[0024] フォトマスク 30 のパターン 32 のうちチャンネル部 12C の形成予定位置にあるマスク部 32C は、例えば、長さ L_2 が 3 mm、幅 W_2 が 0.1 mm であり、形成する FET 12 のチャンネル部 12C の長さ L_1 、幅 W_2 とそれぞれ一致している。なお、このフォトマスク 30 の厚さは 0.5 mm である。

[0025] また、図 5 に示すように、フォトマスク 30 の載置部 30A には、裏面にフィルム 34 が設けられる。これにより、フォトマスク 30 をガラス基板 14 上に載置する際に、ガラス基板 14 と、フォトマスク 30 の載置部 30A（パターン 32 の周辺部分）との間にフィルム 34 が挟み込まれる。なお、このフィルム 34 の厚さ T_3 は、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 程度である。これにより、フォトマスク 30 のパターン 32 のうちチャンネル部 12C に対応するマスク部 32C において、ガラス基板 14 とフォトマスク 30 との間に間隙 G_1 が生じる（図 6 参照）。

[0026] 本実施形態における間隙 G_1 の高さ、すなわち Z 軸方向（厚さ方向）の寸法は、フィルム 34 の厚さ T_3 を調整することで所定の寸法に調整できる。間隙 G_1 の高さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。

[0027] 次に、高周波スパッタリング法により、ガラス基板 14 上に ITO 膜 16 を成膜する（薄膜形成工程の一例）。ここでは、例えば、 SnO_2 （酸化スズ）を 10 wt % 含有する ITO をスパッタリングターゲットとして用い、アルゴン雰囲気中でスパッタリングターゲットに適した条件（例えば、 25°C

、100W、25分)でスパッタリングを行う。また酸素分圧は、例えば0 Torr又は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torrとすることができる。このとき、図6に示すように、スパッタリングターゲットから放出されたITO膜16を構成する成分微粒子42、44(なお、42、44は異なる成分微粒子を示す)は、フォトマスク30のパターン32の開口部32A、32B内に堆積してゆく。これにより、ソース電極12A及びドレイン電極12Bが開口部32A、32Bに形成される。

[0028] また、この際、スパッタリングターゲットから放出されたITO膜16を構成する成分微粒子42、44は、ガラス基板14とフォトマスク30のマスク部32Cとの間に形成されている間隙G1にも開口部32A、32Bからそれぞれ入り込んでゆく。その結果、ガラス基板14とマスク部32Cとの間の間隙G1には、スパッタリングターゲットから放出された成分微粒子42、44が堆積してゆく。これにより、一方の開口部32Aから間隙G1内に入り込んでいった粒子と、他方の開口部32Bから間隙G1に入り込んでいった粒子と、によって、ソース電極12A及びドレイン電極12Bを接続するチャネル部12Cが間隙G1内に形成される。このようにしてITO膜16のみから構成されるFET12を製造することができる。

[0029] 本実施形態の製造方法では、上述したように、ガラス基板14とフォトマスク30との間の間隙G1にスパッタリングターゲットから放出された成分微粒子42、44が開口部32A、32Bから入り込むことにより、間隙G1内にITO膜16のチャネル部12Cが形成される。このため、間隙G1内では、フォトマスク30の開口部32A、32Bよりも成分微粒子42、44が入り込み難くなる。

[0030] これにより、本実施形態の製造方法では、フォトマスク30の開口部32A、32Bに所定の膜厚であるソース電極12A及びドレイン電極12Bを形成した際に、間隙G1内のガラス基板14上に堆積する粒子量が少なくなるため、ソース電極12A及びドレイン電極12Bの膜厚よりも薄い膜厚のチャネル部12Cを間隙G1内に形成できる。

[0031] なお、本実施形態の製造方法では、フォトマスク 30 の開口部 32 A、32 B と間隙 G1 との連通部分である間隙 G1 内の開口領域部分の近傍では多く粒子が堆積するものの、間隙 G1 内の中心位置に近づくにつれて間隙 G1 内に入り込む粒子が少なくなり、粒子が堆積し難くなる。その結果、図 3 に示したように、チャネル部 12 C には、ソース電極 12 A 側及びドレイン電極 12 B 側からそれぞれ中心側に向かうにつれて膜厚が薄くなるテーパ部 13 A、13 B が形成される。

[0032] このように、本実施形態に係る製造方法では、開口部 32 A、32 B を有するとともに、ガラス基板 14 との間に間隙 G1 を形成するマスク部 32 C を有したフォトマスク 30 を用いることで、所定の膜厚からなるソース電極 12 A 及びドレイン電極 12 B と、これらソース電極 12 A 及びドレイン電極 12 B の膜厚よりも薄い膜厚のチャネル部 12 C とを有した ITO 膜 16 を、一回のスパッタリングで製造することができる。

[0033] (バイオセンサの作用及び効果)

以上の構成において、バイオセンサ 10 では、試料を含む溶液 20 が貯留部 22 に貯留されるとともに、貯留部 22 に貯留された溶液 20 内に参照電極 24 を浸漬させる。バイオセンサ 10 は、例えば、正電荷を有する水素イオン又は負電荷を有する水酸化物イオンを生じる溶液 20 に ITO 膜 16 のチャネル部 12 C が接した状態で参照電極 24 に電圧を印加する。

[0034] バイオセンサ 10 では、正電荷又は負電荷がチャネル部 12 C の表面に帯電し、これによりチャネル部 12 C の表面の電荷密度が変化して、ソース電極 12 A からドレイン電極 12 B へ流れるドレイン電流が変化する。バイオセンサ 10 は、このドレイン電流の変化を電流計で測定することにより、ITO 膜 16 の表面の電荷密度の変化を電氣的に検出することで溶液 20 のイオン濃度を検出し、得られた検出結果に基づいて試料の状態変化を検出することができる。

[0035] このようなバイオセンサ 10 は、例えば、細胞を溶液 20 中で直接培養し、生きた細胞の呼吸活性により溶液 20 中の水素イオン濃度が変化、すなわ

ちpHが変化するのを検出することによって、細胞としての受精卵の呼吸量評価、細胞の代謝機能などを測定することができる。

[0036] また、本実施形態のバイオセンサ10は、基板上に設けられた導電性を有するITO膜16からなるFET12を用い、ITO膜16に、ソース電極12Aと、ドレイン電極12Bと、ソース電極12A及びドレイン電極12Bの膜厚よりも薄い膜厚のチャネル部12Cが形成されている。このように、ソース電極12A、ドレイン電極12B及びチャネル部12Cに区画された単一のITO膜16を形成するのみで、別途、絶縁膜の形成や不純物の注入など他の製造工程を加えることなく、バイオセンサ10を実現することができる。このため、従来に比して簡易な構成で、かつ、簡単な製造工程で製造することができる。

[0037] また、本実施形態では、フォトリソ30を用いたスパッタリングによって、ガラス基板14上にITO膜16のみを成膜することで、FET12として機能するITO膜16を製造することができるため、その分、従来に比して簡単な製造工程で、バイオセンサ10を製造することができる。

[0038] 特に、本実施形態では、FET12の製造過程において、ガラス基板14とフォトリソ30との間の間隙G1を設けたフォトリソ30を用いてスパッタリングを行うだけで、ソース電極12A及びドレイン電極12Bの膜厚よりも薄い膜厚のチャネル部12Cを、1回のスパッタリングで形成することができる。すなわち、FET12を1回の成膜工程で形成することができる。このため、従来に比して一段と簡単な製造工程で、バイオセンサ用のFET12を製造することができる。

[0039] また、本実施形態では、ソース電極12Aと、ドレイン電極12Bと、これらソース電極12A及びドレイン電極12Bの膜厚よりも薄い膜厚のチャネル部12Cとが一体成形されたITO膜16を、1回のスパッタリングによる成膜によって製造することができるので、ソース電極12A及びチャネル部12Cの間や、ドレイン電極12B及びチャネル部12Cの間にそれぞれ界面が形成されることなくITO膜16を製造することができる。なお、

界面とは、例えば、SEM（Scanning Electron Microscopy）を用いた反射電子像観察により断面を観察した際に、ソース電極12A及びチャンネル部12Cの間や、ドレイン電極12B及びチャンネル部12Cの間に画像上の濃淡が不連続となる、境界線が存在することを意味する。

[0040] また、本実施形態では、1回のスパッタリングによる成膜によって、ソース電極12A及びドレイン電極12Bの膜厚よりも薄い膜厚のチャンネル部12Cを、ソース電極12A及びドレイン電極12Bとともに成膜していることから、エッチング処理を行わずに膜厚の薄いチャンネル部12Cを形成できるので、エッチング処理によってチャンネル部12Cの表面に損傷が生じることを防止できる。

[0041] なお、ITO膜16のみから構成され、絶縁膜を有しないチャンネル部12Cを有する、本実施形態のFET12が、半導体特性を示す原理は、例えば、次のように予想することができる。溶液20中のイオン濃度が変化すると、溶液20内においてチャンネル部12Cの表面電位が変化し、これにより、チャンネル部12C内の上部に空乏層が生じる。この膜厚の薄いチャンネル部12Cでは空乏層の大きさが膜厚に近づき、チャンネル部12Cにおいて導電性に対する空乏層の影響が大きくなる。その結果、電子キャリア密度の高いITO膜16では、nチャンネル型の半導体特性を得ることができると予想される。

[0042] 本実施形態において、溶液20と接触するチャンネル部12Cは、チャンネルとして機能すると同時に、溶液20と接触する部分は従来のイオン感应性電界効果トランジスタにおける酸化膜と同様に、pH応答性を示す。このため、空乏層を流れるドレイン電流をチャンネル部12C表面の電荷密度で制御できることになり、従来のイオン感应性電界効果トランジスタに比べてオン／オフの制御を行い易い構成を実現することができる。即ち、FET12の電気特性において、チャンネル部12C表面におけるイオン濃度や生体分子の電荷の影響を受け易くなるため、検出感度が良好な好感度のバイオセンサ10を実現することができる。

[0043] 以上の構成によれば、F E T 1 2では、ガラス基板 1 4上に設けられた I T O膜 1 6からなり、I T O膜 1 6は、ソース電極 1 2 Aと、ドレイン電極 1 2 Bと、ソース電極 1 2 A及びドレイン電極 1 2 Bの間に配置され、かつ、溶液 2 0と接するチャネル部 1 2 Cと、を有し、当該チャネル部 1 2 Cの膜厚が、ソース電極 1 2 A及びドレイン電極 1 2 Bの膜厚よりも薄く形成するようにした。これにより、従来に比して簡易な構成で、かつ、簡単な製造工程で製造することができる F E T 1 2を実現できる。

[0044] (バイオセンサの特性評価)

次に、本実施形態のバイオセンサ 1 0を作製して、F E T 1 2の半導体特性について評価する検証試験を行った。上述した製造方法に従って検証試験に用いる F E T 1 2を作製した。具体的には、スパッタリング条件を 2 5℃、1 0 0 W、2 5 分として高周波スパッタリングを行い、ガラス基板 1 4上に I T O膜 1 6を成膜した。なお、溶液としては、p H 4 . 0 1 ~ p H 9 . 1 8 のリン酸緩衝溶液を用いた。

[0045] そして、作製した F E T 1 2を用いて、その伝達特性、すなわち、ドレイン電極 1 2 Bとソース電極 1 2 Aとの間の電圧を一定 (1 V) としたときの、参照電極 2 4に印加される電圧 (以下、「ゲート電圧」という) に対するドレイン電流の変化を確認したところ、図 7 Aに示すような結果が得られた。図 7 Aの結果から、F E T 1 2では、0 . 2 V 近傍の閾値電圧を越えると、ドレイン電流の値が急に上昇しており、閾値電圧を越えた部分において飽和領域と線形領域を確認することができた。

[0046] また、作製した F E T 1 2を用いて、その出力特性、すなわち、ゲート電圧を一定 (0 ~ 1 V の間で 1 0 0 m V 間隔毎に測定) としたときの、ドレイン電極 1 2 Bに印加される電圧 (以下、「ドレイン電圧」という) に対するドレイン電流の変化を確認したところ、図 7 Bに示すような結果が得られた。図 7 Bの結果から、F E T 1 2では、いずれの曲線も、ドレイン電圧が一定値を超えるまではドレイン電流が増加し、ドレイン電圧が一定値を超えるとドレイン電流がドレイン電圧に依存しない値となっており、ピンチオフ電

圧を境界とする線形領域と飽和領域を確認することができた。

[0047] 以上のように、図 7 A 及び図 7 B に示すグラフは、いずれも通常の n チャネル型の MOS FET が示す伝達特性及び出力特性のグラフとほぼ同様の曲線を描いていることから、FET 12 では、n チャネル型の半導体特性が実現されていることを確認することができた。なお、ソース電極 12 A と参照電極 24 との間を流れるリーク電流は非常に小さいため、FET 12 の半導体特性に影響を及ぼすものではない。

[0048] 次に、作製したバイオセンサ 10 を用いて、FET 12 の pH 応答性について評価する検証試験を行った。ここでは、pH 4.01、pH 5.8、pH 6.8、pH 7.4、pH 9.18 の、pH 値が異なる 5 種の溶液 20 を用意し、参照電極 24 を溶液 20 中に浸し、浸した直後から約 200 秒間、FET 12 のチャネル部 12 C の表面電位の経時変化を測定した。その結果、図 8 A に示すような結果が得られた。図 8 A では、縦軸を表面電位 (V)、横軸を時間変化 (秒) で表している。図 8 A に示すように、FET 12 では、いずれの pH 値においても、表面電位の測定開始直後から表面電位の変化はほとんどなく安定していることが確認できた。

[0049] また、図 8 B に実線で示す直線は、図 8 A における 4.01 から 9.18 までの各 pH 値に対する表面電位をプロットしたものの回帰直線であり、図 8 B に破線で示す直線は、図 8 A における 9.18 から 4.01 までの各 pH 値に対する表面電位をプロットしたものの回帰直線である。図 8 B を見ると、各回帰直線の傾き、すなわちスロープ感度は、それぞれ約 56 mV であり、ネルンストの式から求められる理論値とほぼ同じ値であることを確認することができた。以上のことから、FET 12 は、良好な pH 応答性を示すことを確認することができた。

[0050] 次に、本実施形態のバイオセンサ 10 に関し、上述した製造工程において例えばフィルム 34 を複数枚重ねて 20 μ m 以上の高さの間隙 G1 を設けることで、FET 12 のチャネル部 12 C の膜厚を 30 nm より厚く形成したときの FET 12 の半導体特性について調べた。その結果、図 9 A 及び図 9

Bに示すような結果が得られた。なお、この検証試験では、チャネル部12Cの膜厚以外の構成については、本実施形態のバイオセンサ10と同様とした。図9Aに示す伝達特性のグラフ（測定条件は図7Aに示すグラフと同様）を見ると、ゲート電圧の変化によらず、ドレイン電流が一定であることが確認できた。また、図9Bに示す出力特性のグラフ（測定条件は図7Bに示すグラフと同様）を見ると、いずれのゲート電圧値においても、ドレイン電圧の増加に比例してドレイン電流が直線的に増加することが確認できた。

[0051] 以上のことから、本実施形態のバイオセンサ10では、FET12のチャネル部12Cの膜厚が30nmより厚くなると、FET12の半導体特性が低下してゆくことが確認できた。

[0052] （他の実施形態）

なお、上記の実施形態では、基板上に設けられた、導電性薄膜として、ITO膜16を適用した場合について述べたが、これに限らず、例えば、IGZO膜、IZO膜及びIGO膜等の他の種々の導電性薄膜を適用してもよい。FET12を構成する導電性薄膜の他の材料としては、例えば、硫化モリブデン（ MoS_2 ）、窒化ホウ素（BN）、硫化タングステン（ WS_2 ）、硫化スズ（ SnS 、 SnS_2 ）、マキシム、黒リンなどを用いることができる。このうちマキシムは、前周期遷移金属（Ti、V、Nbなど）とC又はN（又はその両方）との組み合わせによって構成される材料を用いてもよい。

[0053] 上記の実施形態では、FET12の製造過程において、ガラス基板14上に SnO_2 を、例えば10wt%含有するITO膜16を成膜する例を示したが、例えば5wt%～15wt%の範囲内で SnO_2 の含有率が異なるITO膜16を成膜してもよい。上記の実施形態におけるバイオセンサ10では、ITO膜16における SnO_2 の含有率が異なっても、上記の実施形態と同様の効果を得ることができる。

[0054] 上記の実施形態では、FET12の製造過程において、ガラス基板14とフォトリソマスク30との間に間隙G1を設けた状態でスパッタリングを行う例を示したが、FET12の製造方法については限定されない。例えば、ガラ

ス基板 1 4 上に膜厚が均一な単一の膜を成膜し、その後にフォトリソグラフィを用いたエッチングを行うことによってチャネル部の膜厚のみを薄く形成してもよい。このような製造方法であっても、ガラス基板 1 4 上に成膜した単一の導電性薄膜のみからなり、かつ本実施形態と同様の特性を示す F E T を実現することができる。

[0055] 上記の実施形態では、基板として、ガラス基板 1 4 を適用したが、本発明はこれに限らず、F E T として機能する導電性薄膜を表面に形成できれば、他の種々の材質でなる基板を適用するようにしてもよい。

[0056] 上記の実施形態では、薄膜形成工程におけるスパッタリング時の温度条件として 2 5 °C を例示したが、I T O 膜の電気特性を向上させるために例えば 3 0 0 °C ~ 4 0 0 °C まで温度を上げて成膜を行ってもよい。

[0057] 上記の実施形態では、ドレイン電流の変化を測定することにより、I T O 膜 1 6 表面の電荷密度の変化を検出する例を示したが、例えばドレイン電流を一定にして（ソースフォロワ回路）、チャネル部 1 2 C 表面の電位の変化を測定することで試料の状態変化を検出してもよい。

[0058] <検証試験>

（白色干渉計搭載レーザ顕微鏡を用いた I T O 膜の観察結果について）

次に、上記の「（F E T の製造方法）」の欄で説明した製造方法に従って F E T 1 2 となる I T O 膜 1 6 を製造し、白色干渉計搭載レーザ顕微鏡（キーエンス社製 VK-X3000）を用いて当該 I T O 膜 1 6 を観察した。

[0059] 具体的には、フォトマスク 3 0 をガラス基板 1 4 上に載置する際に、ガラス基板 1 4 とフォトマスク 3 0 の載置部 3 0 A との間に、厚さ 1 0 μm のフィルム 3 4 を設け、図 6 に示したように、フォトマスク 3 0 のパターン 3 2 のうち、チャネル部 1 2 C に対応するマスク部 3 2 C において、ガラス基板 1 4 とフォトマスク 3 0 との間に間隙 G 1 を設けた。そして、S n O₂ を 1 0 w t % 含有する I T O ターゲットを用い、高周波（R F）スパッタリング装置（アルバック社製（E C - 2）にて 2 5 分間スパッタリングして、1 回のスパッタリングで F E T 1 2 となる I T O 膜 1 6 をガラス基板 1 4 上に成膜

した。

[0060] 次いで、製造したITO膜16の表面を上記の白色干渉計搭載レーザ顕微鏡を用いて計測したところ、図10Aの上方に示すような写真が得られた。また、上記の白色干渉計搭載レーザ顕微鏡によって得られた計測結果において、図10Aの上方の写真中、直線L上でのITO膜16の表面高さを求めたところ、図10Aの下方に示すようなグラフが得られた。

[0061] 図10Aの上方の写真では、ソース電極12Aを「Source」と示し、ドレイン電極12Bを「Drain」と示し、チャンネル部12Cを「Channel」と示している。また、図10Aの下方のグラフでは、ソース電極12Aからチャンネル部12Cを介してドレイン電極12Bが配置されるITO膜16の幅方向における距離を横軸とし、ITO膜16の高さを縦軸とした。また、図10Aの下方のグラフでは、予め測定したガラス基板14の厚さも示しており、当該ガラス基板14を「glass」と示し、ITO膜16を「ITO」と示している。

[0062] 図10Aの下方のグラフ中における2本の縦線は、グラフ中、膜厚が次第に薄くなっているITO膜16のテーパ部の中心を探索するため目安として設けたものである。図10Aの下方のグラフから、ドレイン電極12Bの平坦な領域での表面高さと、予め測定したガラス基板14の厚さとからドレイン電極12Bの膜厚を調べたところ、約100nmであった。また、図10Aの下方のグラフから、ITO膜16では、ソース電極12Aとチャンネル部12Cとの境界や、ドレイン電極12Bとチャンネル部12Cとの境界が明確でないものの、ソース電極12A側及びドレイン電極12B側の平坦な表面からそれぞれチャンネル部12Cの中心位置（グラフ中×で表記）側に向けて次第に膜厚が小さくなるテーパ部が形成されていることが確認できた。

[0063] なお、ソース電極12Aの平坦な表面箇所の端部と、ドレイン電極12Bの平坦な表面箇所の端部との間の距離や、チャンネル部12Cの長さ等は、ITO膜16の製造過程で用いるフォトリソマスク30のサイズに基づいて選定できるが、本検証試験では、図10Aの下方のグラフから、ソース電極12A

の平坦な表面箇所の端部と、ドレイン電極 12B の平坦な表面箇所の端部との間の距離が、 $100 \pm 15 \mu\text{m}$ 程度であった。

[0064] 次に、図 10A の下方のグラフ中、点線矢印が示す位置において、平面視で ITO 膜 16 が非形成でガラス基板 14 が露出している箇所と、ITO 膜 16 が形成されている箇所との境界における表面高さを AFM (Atomic Force Microscope) によって測定したところ、図 10B に示すような結果が得られた。図 10B から、ITO 膜 16 の形成箇所の表面高さは、ITO 膜 16 が非形成のガラス基板 14 から平均して 45 nm 程度であり、ITO 膜 16 が非形成のガラス基板 14 の表面高さは、平均して 5 nm 程度であった。

[0065] なお、原則として、ITO 膜 16 中、膜厚が最も薄いチャネル薄膜部 13C を挟み込む、膜厚が厚い平坦な表面箇所をソース電極 12A 及びドレイン電極 12B としているが、平坦な表面箇所から膜厚が次第に薄くなっている、チャネル薄膜部 13C を挟むテーパ部であっても、ITO 膜 16 の膜厚が 30 nm 超の領域は、ソース電極 12A 及びドレイン電極 12B と見なすことが望ましい。

[0066] したがって、図 10B は、図 10A において ITO 膜 16 のテーパ部での測定結果であるが、ガラス基板 14 の厚さを含まない ITO 膜 16 の膜厚が 40 nm 程度であり膜厚が 30 nm 超であることから、図 10B に示す ITO 膜 16 部分に、ドレイン電極 12B であることを示す「S/D electrodes」を表記している。

[0067] (スパッタリングの時間とチャネル部の厚みとの関係について)

次に、上記の「(FET の製造方法)」の欄で説明した製造方法に従って ITO 膜 16 を製造する際にスパッタリングの時間を変え、膜厚が異なる複数の ITO 膜 16 を製造し、スパッタリングの時間と ITO 膜 16 の膜厚との関係を調べた。

[0068] この検証試験では、高周波 (RF) スパッタリング装置を使用して、 $20\% \text{ Ar}$ 雰囲気 (O_2 なし) 下でスパッタリングの時間を変え、ガラス基板 14 上に ITO 膜 16 を製造した。また、この際、厚さ $10 \mu\text{m}$ と厚さ $20 \mu\text{m}$

の、厚さが異なる２種類のフィルム３４を準備し、ガラス基板１４とフォトマスク３０の載置部３０Ａとの間に、それぞれ厚さが異なるフィルム３４を用いてガラス基板１４とフォトマスク３０との間に異なる大きさの間隙Ｇ１を設けてガラス基板１４上にＩＴＯ膜１６を製造した。

[0069] そして、製造した各ＩＴＯ膜１６について、白色干渉計搭載レーザ顕微鏡とＡＦＭとを用いてチャネル部１２ｃの膜厚と、ソース電極１２Ａ及びドレイン電極１２Ｂの各膜厚とを測定したところ、図１１Ａ及び図１１Ｂに示すような結果が得られた。図１１Ａは、ＩＴＯ膜１６の製造時におけるスパッタリングの時間を横軸に示し、製造した各ＩＴＯ膜１６のチャネル部１２Ｃの膜厚を縦軸に示す。図１１Ｂは、ＩＴＯ膜１６の製造時におけるスパッタリングの時間を横軸に示し、製造した各ＩＴＯ膜１６のソース電極１２Ａ及びドレイン電極１２Ｂの膜厚を縦軸に示す。なお、ここでのチャネル部１２Ｃの膜厚とは、膜厚が最も薄いチャネル薄膜部１３Ｃの膜厚である。また、ソース電極１２Ａ及びドレイン電極１２Ｂの膜厚とは、平坦な表面箇所での膜厚である。

[0070] また、図１１Ａ及び図１１Ｂのグラフでは、厚さ１０μｍのフィルム３４を用いてガラス基板１４とフォトマスク３０との間に間隙Ｇ１を設けてガラス基板１４上にＩＴＯ膜１６を製造したときの各膜厚を「○１０-μｍ Sheet」と示し、厚さ２０μｍのフィルム３４を用いてガラス基板１４とフォトマスク３０との間に間隙Ｇ１を設けてガラス基板１４上にＩＴＯ膜１６を製造したときの各膜厚を「×２０-μｍ Sheet」と示している。

[0071] 図１１Ａ及び図１１Ｂから、チャネル部１２Ｃ、ソース電極１２Ａ、及びドレイン電極１２ＢのＩＴＯ膜１６の厚みは、スパッタリング時間を長くするに従って増加することが確認できた。また、フィルム３４の厚さを１０μｍから２０μｍに厚くすることで、チャネル部１２Ｃの厚みが厚くなることも確認できた。このように、フィルム３４の厚さとスパッタリングの時間とを調整することにより、ＩＴＯ膜１６のチャネル部１２Ｃ、ソース電極１２Ａ、及びドレイン電極１２Ｂの各膜厚をそれぞれ制御できることが確認でき

た。

[0072] (バイオセンサの特性評価)

次に、本実施形態のバイオセンサ10を作製して、FET12の半導体特性について評価する検証試験を行った。上述した製造方法に従って検証試験に用いるFET12を作製した。具体的には、ガラス基板14とフォトリソマスク30の載置部30Aとの間に、厚さ10 μ mのフィルム34を設け、SnO₂を10wt%含むITOのターゲットを用いてスパッタリング時間を25分として高周波スパッタリングを行い、ガラス基板14上にITO膜16を成膜した。なお、溶液20としては、pH4.01~pH9.18のリン酸緩衝溶液を用いた。

[0073] そして、作製したFET12を用いて、その伝達特性、すなわち、ドレイン電極12Bとソース電極12Aとの間の電圧を一定(1V)としたときの、参照電極24に印加されるゲート電圧に対するドレイン電流の変化を確認したところ、図12に示すような結果が得られた。図12の結果から、FET12では、pH値がpH4.01からpH9.18に上がるにつれて、閾値電圧(V_T)が約0Vから約0.2Vに上がることが確認された。また、閾値電圧近傍においてドレイン電流の値が急に上昇しており、閾値電圧を越えた部分において飽和領域と線形領域を確認した。図12に示すように、pH応答は非常に速く、pH感度は約60mV/pHと計算され、ネルンスト応答に近い理想的な感度を確認した。

[0074] (SnO₂を5wt%含有したITO膜の特性評価)

次に、SnO₂を5wt%含有したITO膜16を作製し、当該ITO膜16をFET12として使用したバイオセンサの伝達特性を調べた。ここでは、SnO₂を5wt%含有するITOをスパッタリングターゲットとして用い、アルゴン雰囲気中でスパッタリングターゲットに適した条件(25℃、100W、25分)でスパッタリングを行い、SnO₂を5wt%含有したITO膜16(以下、単に、5wt%のSnO₂組成のITO膜16と称する)をガラス基板14上に成膜してFET12を製造した。なお、このITO膜1

6のチャネル部12Cの膜厚は、およそ20nmである。チャネル部12Cの膜厚は、図11Aに基づいて、フィルム34の厚さが10μmの場合における、スパッタリング時間(25分)から推測した。

[0075] そして、得られたFET12を使用して、図1に示すようなバイオセンサ10を製造し、当該バイオセンサ10の伝達特性を調べたところ、図13Aに示すような結果が得られた。なお、溶液20として、pH7.41のリン酸緩衝溶液を用いた。図13Aでは、横軸にゲート電圧(V_{GS} と表記)を示し、縦軸にリーク電流(I_{GS} と表記)とドレイン電流(I_{DS} と表記)とを示している。図13Aの結果から、このFET12では、0.1V近傍の閾値電圧を越えると、ドレイン電流の値が急に上昇しており、閾値電圧を越えた部分において飽和領域と線形領域を確認した。この特性は、上記の図7A(SnO_2 組成のITO膜16)の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0076] そして、作製したバイオセンサ10の出力特性について調べた。ゲート電圧を一定(0~1Vの間で100mV間隔毎に測定)としたときの、ドレイン電極12Bに印加されるドレイン電圧に対するドレイン電流の変化を確認したところ、図13Bに示すような結果が得られた。図13Bでは、横軸にドレイン電圧(V_{DS} と表記)を示し、縦軸にドレイン電流(I_{DS} と表記)を示している。図13Bの結果から、このFET12では、いずれの曲線も、ドレイン電圧が一定値を超えるまではドレイン電流が増加し、ドレイン電圧が一定値を超えるとドレイン電流がドレイン電圧に依存しない値となっており、ピンチオフ電圧を境界とする線形領域と飽和領域を確認した。この特性は、上記の図7B(SnO_2 を10wt%含有したITO膜16)の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0077] 次に、作製したバイオセンサ10を用いて、 SnO_2 を5wt%含有したITO膜16(FET12)における、pH応答性について評価する検証試験を行った。ここでは、pH4.01、pH5.8、pH6.8、pH7.8、pH9.18の、pH値が異なる5種の溶液20を用意し、参照電極24を溶液20中に浸し、浸した直後から約200秒間、FET12のチャネル

部 1 2 C の表面電位の経時変化を測定した。その結果、図 1 3 C に示すような結果が得られた。図 1 3 C は、溶液 2 0 の pH 値を変化させたときのチャネル部 1 2 C の表面電位の経時変化を示すグラフであり、時間 (S) と表面電位との関係が示されている。図 1 3 C では、縦軸を表面電位 (V) とし、横軸を時間変化 (秒) としている。図 1 3 C に示すように、F E T 1 2 では、いずれの pH 値においても、表面電位の測定開始直後から表面電位の変化はほとんどなく安定していることを確認した。この特性は、上記の図 8 A (1 0 w t % の S n O₂ 組成の I T O 膜 1 6) の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0078] 図 1 3 D は、5 w t % の S n O₂ 組成の I T O 膜 1 6 を F E T 1 2 として用いたバイオセンサ 1 0 について、チャネル部の表面電位に対する pH 応答性をまとめたグラフである。図 1 3 D では、横軸に pH 値を示し、縦軸に表面電位を示している。図 1 3 D に実線で示す直線は、図 1 3 C における pH 4 . 0 1 から pH 9 . 1 8 までの各 pH 値に対する表面電位をプロットしたものの回帰直線であり、図 1 3 D に破線で示す直線は、図 1 3 C における pH 9 . 1 8 から pH 4 . 0 1 までの各 pH 値に対する表面電位をプロットしたものの回帰直線である。図 1 3 D を見ると、各回帰直線の傾き、すなわちスロープ感度は、それぞれ約 5 6 m V であり、ネルンストの式から求められる理論値とほぼ同じ値であることを確認することができた。以上のことから、この F E T 1 2 でも、良好な pH 応答性を示すことを確認することができた。この特性は、上記の図 8 B (1 0 w t % の S n O₂ 組成の I T O 膜 1 6) の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0079] 上記の図 1 3 A から図 1 3 D に示すように、S n O₂ を 5 w t % 含有した I T O 膜 1 6 を F E T 1 2 として使用したバイオセンサ 1 0 においても、S n O₂ を 1 0 w t % 含有した I T O 膜 1 6 を F E T 1 2 として用いたバイオセンサ 1 0 と略同様の計測結果が得られることを確認した。

[0080] (S n O₂ を 1 5 w t % 含有した I T O 膜の特性評価)

さらに、S n O₂ を 1 5 w t % 含有した I T O 膜 1 6 を作製し、当該 1 5 w

t %をFET 12として用いたバイオセンサ 10の伝達特性を調べた。ここでは、 SnO_2 を15 wt %含有するITOをスパッタリングターゲットとして用い、アルゴン雰囲気中でスパッタリングターゲットに適した条件（25℃、100W、25分）でスパッタリングを行い、 SnO_2 を15 wt %含有したITO膜 16（以下、単に、15 wt %の SnO_2 組成のITO膜 16と称する）をガラス基板 14上に成膜して、ITO膜 16からなるFET 12を製造した。なお、このITO膜 16のチャネル部 12Cの膜厚は、およそ20 nmである。チャネル部 12Cの膜厚は、図 11 Aに基づいて、フィルム 34の厚さが10 μm の場合における、スパッタリング時間（25分）から推測した。

[0081] そして、得られたFET 12を使用して、図 1に示すようなバイオセンサ 10を製造し、当該バイオセンサ 10の伝達特性を調べたところ、図 14 Aに示すような結果が得られた。なお、溶液 20として、pH 7.41のリン酸緩衝溶液を用いた。図 14 Aでは、横軸にゲート電圧（ V_{GS} と表記）を示し、縦軸をドレイン電流（ I_{DS} と表記）としている。図 14 Aの結果から、このFET 12でも、0.1 V近傍の閾値電圧を越えると、ドレイン電流の値が急に上昇しており、閾値電圧を越えた部分において飽和領域と線形領域を確認した。この特性は、上記の図 7 A（10 wt %の SnO_2 組成のITO膜 16）の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0082] そして、製造したバイオセンサ 10の出力特性について調べた。ゲート電圧を一定（0～1 Vの間で100 mV間隔毎に測定）としたときの、ドレイン電極 12Bに印加されるドレイン電圧に対するドレイン電流の変化を確認したところ、図 14 Bに示すような結果が得られた。図 14 Bでは、横軸にドレイン電圧（ V_{DS} ）を示し、縦軸にドレイン電流（ I_{DS} ）を示している。図 14 Bの結果から、このFET 12でも、いずれの曲線も、ドレイン電圧が一定値を超えるまではドレイン電流が増加し、ドレイン電圧が一定値を超えるとドレイン電流がドレイン電圧に依存しない値となっており、ピンチオフ電圧を境界とする線形領域と飽和領域を確認した。この特性は、上記の図

7 B (10 wt %の SnO_2 組成のITO膜16)の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0083] 次に、作製したバイオセンサ10を用いて、15 wt %の SnO_2 組成のITO膜16 (FET12)における、pH応答性について評価する検証試験を行った。ここでは、pH 4.01、pH 5.8、pH 6.8、pH 7.8、pH 9.18の、pH値が異なる5種の溶液20を用意し、参照電極24を溶液20中に浸し、浸した直後から約200秒間、FET12のチャンネル部12Cの表面電位の経時変化を測定した。その結果、図14Cに示すような結果が得られた。図14Cは、溶液20のpH値を変化させたときのチャンネル部12Cの表面電位の経時変化を示すグラフであり、時間(S)と表面電位との関係が示している。図14Cでは、縦軸を表面電位(V)とし、横軸を時間変化(秒)としている。図14Cに示すように、FET12では、いずれのpH値においても、表面電位の測定開始直後から表面電位の変化はほとんどなく安定していることを確認した。この特性は、上記の図8A (10 wt %の SnO_2 組成のITO膜16)の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0084] 図14Dは、15 wt %の SnO_2 組成のITO膜16をFET12として用いたバイオセンサ10について、チャンネル部の表面電位に対するpH応答性をまとめたグラフである。図14Dでは、横軸にpH値を示し、縦軸に表面電位を示している。図14Dに実線で示す直線は、図14CにおけるpH 4.01からpH 9.18までの各pH値に対する表面電位をプロットしたものの回帰直線であり、図14Dに破線で示す直線は、図14CにおけるpH 9.18からpH 4.01までの各pH値に対する表面電位をプロットしたものの回帰直線である。図14Dを見ると、各回帰直線の傾き、すなわちスロープ感度は、それぞれ約56~57 mVであり、ネルンストの式から求められる理論値とほぼ同じ値であることを確認することができた。以上のことから、FET12は、良好なpH応答性を示すことを確認することができた。この特性は、上記の図8B (10 wt %の SnO_2 組成のITO膜16)

の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0085] 上記の図14Aから図14Dに示すように、 SnO_2 を15wt%含有したITO膜16をFET12として使用したバイオセンサ10においても、 SnO_2 を5wt%又は10wt%含有したITO膜16をFET12として用いたバイオセンサ10と略同様の計測結果が得られることを確認した。

[0086] (溶液中における安定性の特性評価)

続いて、溶液20中におけるFET12の電氣的な安定性の特性評価を行った。溶液20中の電氣的な安定性の検証を行うにあたり、10wt%の SnO_2 組成のITO膜16を、バイオセンサ10のFET12として使用した。具体的には、フォトマスク30をガラス基板14上に載置する際に、ガラス基板14とフォトマスク30の載置部30Aとの間に、厚さ10 μm のフィルム34を設け、図6に示したように、フォトマスク30のパターン32のうち、チャネル部12Cに対応するマスク部32Cにおいて、ガラス基板14とフォトマスク30との間に間隙G1を設けた。そして、 SnO_2 を10wt%含有するITOターゲットを用い、高周波(RF)スパッタリング装置にて25分間スパッタリングして、1回のスパッタリングでFET12となるITO膜16をガラス基板14上に成膜した。このように、フィルム34の厚さや、スパッタリング時間を調整して、チャネル部12Cの膜厚がおおよそ20nm程度のITO膜16を作製した。

[0087] 次いで、得られたITO膜16をFET12として用いたバイオセンサ10を作製した。そして、バイオセンサ10において、FET12を溶液20中に浸漬した状態で、ドレイン電流を100 μA として、約800秒間にpH値をpH4.01、pH5.8、pH6.8、pH7.8、pH9.18に変化させたときの表面電位を、ソースフォロワ回路によって計測した。

[0088] 図15A～図15Eでは、横軸に時間を示し、縦軸に表面電位を示す。また、図15A～図15Eの挿入図では、横軸にpH値を示し、縦軸に表面電位を示す。図15Aは、ITO膜16を溶液20に浸漬してから0週間目(すなわち、ITO膜16を溶液20に浸漬した直後)における表面電位とp

H値との関係を示す。第0週間目では、挿入図に示されるように、pH感度が約53 mV/pHであった。

[0089] 図15Bは、ITO膜16を溶液20に浸漬してから1週間を経過したときの表面電位とpHとの関係を示し、このときのpH感度が約55 mV/pHであった。図15Cは、ITO膜16を溶液20に浸漬してから2週間を経過したときの表面電位とpHとの関係を示し、このときのpH感度が約54 mV/pHであった。図15Dは、ITO膜16を溶液20に浸漬してから3週間を経過したときの表面電位とpHとの関係を示し、このときのpH感度が約54 mV/pHであった。図15Eは、ITO膜16を溶液20に浸漬してから4週間を経過したときの表面電位とpHとの関係を示し、このときのpH感度が約55 mV/pHであった。このように、0週間経過時から4週間経過時におけるpH感度は約53 mV/pHから約55 mV/pHであって、略ネルンスト応答を示すことを確認した。このように、pH感度は溶液20中で長期間維持されることを確認した。

[0090] (チャネル部の膜厚を変えたときのFETの半導体特性の評価)

次に、ITO膜16のチャネル部12Cの膜厚を変えて、pH7.41の溶液20（例えばリン酸緩衝液）中におけるFET12の半導体特性について調べた。この検証試験では、SnO₂を10wt%含有するITOをスパッタリングターゲットとして用い、アルゴン雰囲気中でスパッタリングターゲットに適した条件（25℃、100W）でスパッタリングを行い、SnO₂を10wt%含有したITO膜16をガラス基板14上に成膜してFET12を製造した。

[0091] この際、高周波（RF）スパッタリング装置を使用して、20%Ar雰囲気（O₂なし）下で行われるスパッタリングの時間と、ITO膜16の作製時にガラス基板14とフォトマスク30との間に形成する間隙G1の大きさと、を変えて、チャネル部12Cの膜厚が異なる複数種類のITO膜16を作製した。ここでは、チャネル部12Cの膜厚が数nmから約50nmの範囲の複数種類のITO膜16を作製し、各ITO膜16をそれぞれFET12

として用いた複数のバイオセンサ10を作製した。なお、ここでのチャンネル部12Cの膜厚は、膜厚が最も薄いチャンネル薄膜部13Cの膜厚であって、白色干渉計搭載レーザ顕微鏡及びAFMによって測定した。

[0092] そして、作製したITO膜16のチャンネル部12Cの膜厚と、当該ITO膜16をFET12として使用した各バイオセンサ10の最大導電率(σ_{max})と、各FET12のオン状態における出力電流 I_{on} とオフ状態における出力電流 I_{off} との比率(I_{on}/I_{off} 、以下、オンオフ比とする)とを調べたところ、図16に示すような結果が得られた。図16は、横軸にチャンネル部12Cの膜厚を示し、左側の縦軸に最大導電率(σ_{max})を示し、右側の縦軸にFET12のオンオフ比を示す。

[0093] まず、オンオフ比の検証結果について説明する。オンオフ比は、膜厚が約0nmから約25nmまで約 10^5 であることを確認した。また、オンオフ比は、膜厚が約25nmから約35nmの範囲で急激に減少し、膜厚が約50nmでは約 10^0 付近まで低下することを確認した。すなわち、チャンネル部12Cの膜厚がチャンネル部12Cの最大空乏厚さ(t_{dm})に近いと想定される約30~40nm(より厳密には、30nm)より小さい場合には、オンオフ比は約 10^5 であり、これは、チャンネル部12Cの膜厚が30nmより小さい場合には、FET12が半導体特性を備えることを示している。一方、チャンネル部12Cの膜厚が30nmより大きい場合、オンオフ比は約 10^0 付近まで低下することを確認した。これは、チャンネル部12Cの膜厚が30nmより大きい場合には、半導体特性が低下することを示している。

[0094] 上記のとおり、FET12について良好な半導体特性を得るという観点から、ITO膜16のチャンネル部12Cの膜厚を30nm以下、好ましくは25nm以下、20nm以下とすることが望ましいことが確認できた。また、この検証試験では、チャンネル部12Cの最大空乏厚さ(t_{dm})に相当する「30nm」が、半導体特性を示すチャンネル部12Cの膜厚の閾値に相当することを確認した。言い換えると、他の材料からなるFET12、例えば5wt%の SnO_2 を含有するITOターゲットを用いて製造されたFET12に

においても、閾値は最大空乏厚さ (t_{Dm}) に相当する値となることが予想される。

[0095] 続いて、最大導電率 (σ_{max}) の検証結果について説明する。最大導電率は、チャネル部 12C の膜厚が極端に小さい場合、最大導電率が約 10^{-3} となり、当該膜厚が数 nm から約 10 nm の間では膜厚の増加に伴って急激に上昇し、膜厚が約 10 nm より大きい範囲では約 10^0 の値を維持することを確認した。なお、ここでは、チャネル部 12C の膜厚が図中の「 λ_D 」で示される膜厚 4 nm を超えると最大導電率が飽和することを確認した。また、最大導電率は、上記の膜厚の閾値である 30 nm の前後においてもほとんど変化しないことを確認した。これは、FET 12 が半導体特性を示すか否かにかかわらず電流が流れ続けてしまうことを示す。

[0096] (サブスレッシュヨルドスロープの評価)

次に、FET 12 の pH 応答の感度を示すサブスレッシュヨルドスロープ (SS) について検証した結果を説明する。ここでは、10 wt % の SnO_2 組成でチャネル部 12C の膜厚が 20 nm の FET 12 を溶液 20 に浸漬させ、溶液 20 の pH 値を pH 9.18、pH 7.8、pH 6.8、pH 5.8、pH 4.01 の順に変化させて、サブスレッシュヨルドスロープを計測した。図 17A には、横軸に pH 値を示し、縦軸にサブスレッシュヨルドスロープを示す。図 17A に示すように、300 K のサーマルリミットにおいて略 60 mV / dec の急勾配のサブスレッシュヨルドスロープを確認した。これは、従来のシリコンベースのイオン感応性電界効果トランジスタのサブスレッシュヨルドスロープ (200 mV / dec) よりも優れていることを示している。

[0097] 図 17B は、上記の 5 種類の pH 値の溶液 20 における、FET 12 のドレイン電流 (I_{DS}) の出力特性を他の指標に基づきまとめたグラフである。図 17B の横軸には、時間を示し、縦軸にはドレイン電流の出力特性を示す。縦軸のドレイン電流の出力特性は、pH 値が pH 9.18 の場合のドレイン電流を基準としたときの、5 種類の各 pH 値におけるドレイン電流の比率

(以下、出力電流比率と称する)として示す。

[0098] 図17Bでは、pH値をpH9.18からpH4.01まで5段階で変化させたときの、電流比率の経時変化をゲート電圧ごとに示す。例えば、実線のグラフは、ゲート電圧に -0.1 V を印加した状態で、1000秒間にpH値をpH9.18からpH4.01まで5段階に変化させたときの出力電流比率を示す。他の二つの破線のグラフは、それぞれゲート電圧に 0 V 又は 0.2 V を印加した状態で、1000秒間にpH値をpH9.18からpH4.01まで5段階に変化させたときの出力電流比率を示す。ゲート電圧に -0.1 V 、 0 V 、 0.2 V をそれぞれ印加した状態において、pH値が低くなるにつれて出力電流比率が上昇することを確認した。これは、pH値の変化は、電荷の変化に対応する表面電位 (ΔV_{out}) の変化を誘発することを示している。

[0099] また、図17Bの挿入図には、pH値がpH9.18、pH7.8、pH6.8、pH5.8、pH4.01ごとのドレイン電流の出力特性が示されている。この図17Bは、図12に示されるドレイン電流の出力特性のうちゲート電圧が -0.1 V 、 0 V 、 0.2 V の場合の縦軸を対数 ($\text{Log } 10$) で表記したものである。

[0100] また、図17Bの挿入図には、横軸にpH値を示し、縦軸に出力電流比率を示す。より詳細には、縦軸にはゲート電圧 (V_{GS}) が -0.1 V のとき、すなわち図12のグラフにおいてドレイン電流の変化率 (傾き) が大きい領域 (以下、サブスレッショルドレジームとする) の出力電流比率を示す。また、ゲート電圧が 0 V のとき、すなわち図12のグラフにおいてドレイン電流が増加する領域であってサブスレッショルドレジームよりも傾きが小さい領域 (以下、サブスレッショルドに近いレジームとする。) の出力電流比率を示す。さらに、ゲート電圧が 0.2 V のとき、すなわち図12のグラフにおいて傾きがより小さい領域 (以下、線形レジームとする。) の出力電流比率が示されている。

[0101] 特に、出力電流比率は、pH値に対して指数関数的に応答することが示さ

れている。サブスレッショルドレジームで計測されたドレイン電流は、線形レジームで計測されたドレイン電流よりも約10倍大きいことを確認した。これは、サブスレッショルドレジームとして示される条件に基づいてpHの変化を高感度に検出が可能であることを示している。

[0102] 図17Cは、10wt%の SnO_2 組成のFET12において、溶液20のpHを変化させたときのチャネル部12Cの表面電位の経時変化を示すグラフである。図17Cは、pH4.01、pH5.8、pH6.8、pH7.4、pH9.18の、pH値が異なる5種の溶液20中に浸した直後から約200秒間、FET12のチャネル部12Cの表面電位の経時変化を測定したものである。いずれのpH値においても、FET12は、表面電位の測定開始直後から表面電位の変化はほとんどなく、安定していることがわかる。

[0103] 図17Dは、10wt%の SnO_2 組成のFET12において、溶液20のpHを変化させたときのチャネル部12Cの表面電位に対するpH応答性をまとめたグラフである。なお、この図17Dは上記の図8Bと略同一のグラフである。図17Dに実線で示す直線は、図17CにおけるpH4.01からpH9.18までの各pH値に対する表面電位をプロットしたものの回帰直線であり、図17Dに破線で示す直線は、図17CにおけるpH9.18からpH4.01までの各pH値に対する表面電位をプロットしたものの回帰直線である。

[0104] 表面電位(ΔV_{out})とpH値(ΔpH)との間の線形関係が得られることを確認した。これは、表面電位は、半導体特性ではなくチャネル部12C表面での平衡反応に強く依存していることが理由として考えられる。このように、図17Dに示される各回帰直線の傾き、すなわちスロープ感度は、pH値をpH4.01からpH9.18に変化させた場合には約58mVであり、pH値をpH9.18からpH4.01に変化させた場合には約56mVであり、それぞれネルンストの式から求められる理論値とほぼ同じ値である。以上のことから、FET12は、良好なpH応答性を示すことを確認した。

[0105] また、図 17D の挿入図において、横軸にドレイン電流を示し、縦軸に pH 感度 (mV / pH) を示す。図 17D の挿入図に示すように、サブスレッショルドレジーム、すなわちドレイン電流が $1 \mu\text{A}$ 、 $10 \mu\text{A}$ 、 $100 \mu\text{A}$ において計測した場合において、それぞれ $55 \text{mV} / \text{pH}$ 、 $58 \text{mV} / \text{pH}$ 、 $59 \text{mV} / \text{pH}$ の略ネルンスト応答を示すことを確認した。

[0106] <第 2 実施形態>

(第 2 実施形態の FET における特性評価)

次に、第 2 実施形態の製造方法によって第 2 実施形態に係る ITO 膜 16 を製造し、当該 ITO 膜 16 を FET 12 として使用したバイオセンサ 10 を作製した。そして、作製したバイオセンサの半導体特性等を調べる検証試験を行った。まず初めに、第 2 実施形態に係る ITO 膜 16 の製造方法について説明する。図 18 は、第 2 実施形態に係る ITO 膜 16 の製造方法を説明するための概略図である。図 18 に示すように、第 2 実施形態に係る製造方法は、工程 a から工程 i からなる。なお、図 18 では工程 a ~ 工程 i を示す概略図について (a) ~ (i) と表記している。

[0107] 図 18 に示すように、まず、所定のガラス基板 60 を準備し (工程 a)、その後、フォトリソグラフィなどの技術を用いて所定のパターンを現像するために、ガラス基板 60 の上面にレジスト 62 を塗布する (工程 b)。次いで、レジスト 62 上に、所定パターンのマスクを被せた状態で、ガラス基板 60 上において、チャネル部が形成されるチャネル部形成予定位置のレジスト 62 を除去し、当該チャネル部形成予定位置以外の領域にレジスト 62A、62B を残す (工程 c)。

[0108] そして、チャネル部形成予定位置に露出したガラス基板 60 上及びレジスト 62A、62B 上に、1 回目のスパッタリングにより、層状のチャネル部形成層 64C を成膜する (工程 d)。この際、チャネル部形成層 64C の膜厚は、 30nm 以下が望ましく、さらには 20nm 以下がより望ましい。

[0109] その後、レジスト 64A、64B を除去し、ガラス基板 60 上のチャネル部形成予定位置にだけチャネル部形成層 64C を残存させて、当該チャネル

部形成予定位置にチャネル部 6 4 C を形成する（工程 e）。このようにして、例えば、膜厚が 30 nm 以下となるチャネル部 6 4 C をガラス基板 6 0 上に形成することができる。

[0110] そして、露出したガラス基板 6 0 上とチャネル部 6 4 C 上にレジスト 6 6 A, 6 6 B, 6 6 C を塗布する（工程 f）。さらに、塗布したレジスト 6 6 A, 6 6 B, 6 6 C 上に、ソース電極及びドレイン電極を形成するための所定パターンのマスク層を形成し、当該マスク層から露出したレジスト 6 6 A, 6 6 B を除去することにより、チャネル部 6 4 C の上面にだけレジスト 6 6 C を残存させる（工程 g）。

[0111] 続いて、レジスト 6 6 A, 6 6 B を除去することで露出したガラス基板 6 0 上と、レジスト 6 6 C 上とに、2 回目のスパッタリングにより、層状のソース・ドレイン電極形成層 6 7 を成膜する（工程 h）。この際、ソース・ドレイン電極形成層 6 7 の膜厚は、チャネル部 6 4 C の膜厚よりも厚くする。最後に、チャネル部 6 6 C 上のレジスト 6 6 C を除去することにより、当該レジスト 6 6 C 以外の領域にソース・ドレイン電極形成層 6 7 を残存させ、チャネル部 6 6 C を挟み込むようなソース電極 6 8 A 及びドレイン電極 6 8 B をソース・ドレイン電極形成層 6 7 から形成する（工程 i）。

[0112] これにより、第 2 実施形態に係る製造方法でも、ソース電極 6 8 A と、ドレイン電極 6 8 B と、これらソース電極 6 8 A 及びドレイン電極 6 8 B の間に配置されるチャネル部 6 4 C と、を有し、かつ、チャネル部 6 4 C の膜厚が、ソース電極 6 8 A 及びドレイン電極 6 8 B の膜厚よりも薄く形成されている I T O 膜 1 6 を製造することができる。

[0113] このように、第 2 実施形態の F E T 1 2 においては、1 回目のスパッタリングによりチャネル部 6 4 C を形成した後（工程 d）、2 回目のスパッタリングによりソース電極 6 8 A 及びドレイン電極 6 8 B を形成する（工程 i）ことから、2 回のスパッタリング工程（工程 d 及び工程 i）が必要となる。このため、チャネル部 6 4 C の上面とソース電極 6 8 A の下面との間には界面 7 0 A が存在し、また、チャネル部 6 4 C の上面とドレイン電極 6 8 B の

下面との間には界面 70B が存在する。

[0114] また、第2実施形態に係る FET 12 は、1 回目のスパッタリングによってガラス基板 60 上に薄膜状で表面が平坦なチャネル部 64C を形成することから、第1実施形態で説明したような、ソース電極 68A 側及びドレイン電極 68B 側からそれぞれチャネル部 64C の中心位置側に向けて次第に膜厚が小さくなるテーパ部は形成され難く、表面が平坦なチャネル部 64 を有する ITO 膜 16 となり得る。

[0115] 第2実施形態では、上記の1回目のスパッタリングの材料と、2回目のスパッタリングの材料とは同一であることが望ましいが、本実施形態の変形例として、上記の1回目のスパッタリングにおいて半導体材料を用いてチャネル部 64C を成膜し、2回目のスパッタリングにおいては1回目とは異なる導電性の材料を用いてソース電極 68A 及びドレイン電極 68B を成膜してもよい。

[0116] 以下では、このような複数のスパッタリングの工程を経て製造された第2実施形態の FET 12 について検証試験を行った結果について説明する。まず、上記の製造方法に従って第2実施形態の ITO 膜 16 を作製し、当該 ITO 膜 16 を FET 12 として使用したバイオセンサ 10 を作製した。なお、ここでは、 SnO_2 を 10 wt % 含有する ITO をスパッタリングターゲットとして用い、アルゴン雰囲気中でスパッタリングターゲットに適した条件（25℃、100W）で上記の2回のスパッタリングを行い、 SnO_2 を 10 wt % 含有した ITO 膜 16 をガラス基板 14 上に成膜して、ITO 膜 16 からなる FET 12 を作製した。

[0117] 上記の条件で作成した ITO 膜 16 のチャネル部 64C の膜厚は略 20 nm と推定され、また、ソース電極 68A 及びドレイン電極 68B のそれぞれの膜厚は略 100 nm と推定される。そして、作製したバイオセンサ 10 の伝達特性を調べたところ、図 19A に示すような結果が得られた。なお、溶液として、pH 7.41 のリン酸緩衝溶液を用いた。図 19A では、横軸にゲート電圧 (V_{GS}) を示し、縦軸にドレイン電流 (I_{DS}) を示している。図

19 Aの結果から、第2実施形態のFET 12では、0.4 V近傍の閾値電圧を越えると、ドレイン電流の値が上昇しており、閾値電圧を越えた部分において飽和領域と線形領域を確認した。しかしながら、この特性は、上記の図7 A（10 wt %のSnO₂組成のITO膜16）の特性よりもサブスレッショルドスロープが劣っていることを確認した。

[0118] サブスレッショルドスロープの特性は、上記実施形態では約60 mV/d e cであったが、第2実施形態のFET 12では約100 mV/d e cに劣化することを確認した。このように、第2実施形態のFET 12を用いた場合に、サブスレッショルドスロープの特性が劣化する理由として、チャネル部64 Cとソース電極68 Aとの間の界面70 A、及びチャネル部64 Cとドレイン電極68 Bとの間の界面70 Bにおいて生じる電氣的なトラップが、特性を劣化させた可能性が考えられる。一方、上記実施形態のFET 12では、FET 12と溶液20との間の界面しか存在ないため、サブスレッショルドスロープの特性が優れていると考えられる。

[0119] そして、第2実施形態のFET 12を用いたバイオセンサ10の出力特性について調べた。ゲート電圧を一定（0～1 Vの間で100 mV間隔毎に測定）としたときの、ドレイン電極12 Bに印加されるドレイン電圧に対するドレイン電流の変化を確認したところ、図19 Bに示すような結果が得られた。図19 Bでは、横軸にドレイン電圧（V_{DS}）を示し、縦軸にドレイン電流（I_{DS}）を示している。図19 Bの結果から、FET 12では、いずれの曲線も、ドレイン電圧が一定値を超えるまではドレイン電流が増加し、ドレイン電圧が一定値を超えるとドレイン電流がドレイン電圧に依存しない値となっており、ピンチオフ電圧を境界とする線形領域と飽和領域を確認した。この特性は、上記の図7 B（10 wt %のSnO₂組成のITO膜16）の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0120] 次に、第2実施形態のFET 12における、pH応答性について評価する検証試験を行った。ここでは、pH 4.01、pH 5.8、pH 6.8、pH 7.8、pH 9.18の、pH値が異なる5種の溶液20を用意し、参照

電極 2 4 を溶液 2 0 中に浸し、浸した直後から約 2 0 0 秒間、F E T 1 2 のチャネル部 1 2 C の表面電位の経時変化を測定した。その結果、図 1 9 C に示すような結果が得られた。図 1 9 C は、溶液 2 0 の p H 値を変化させたときのチャネル部 1 2 C の表面電位の経時変化を示すグラフであり、横軸の時間 (S) と縦軸の表面電位との関係が示されている。図 1 9 C では、縦軸に表面電位 (V) を示し、横軸を時間変化 (秒) としている。図 1 9 C に示すように、第 2 実施形態の F E T 1 2 では、いずれの p H 値においても、表面電位の測定開始直後から表面電位の変化はほとんどなく安定していることを確認した。この特性は、上記の図 8 A (1 0 w t % の S n O₂ 組成の I T O 膜 1 6) の特性と略同様の特性であることを確認した。

[0121] 図 1 9 D は、第 2 実施形態の F E T 1 2 における、チャネル部の表面電位に対する p H 応答性をまとめたグラフである。図 1 9 D では、横軸の p H 値と縦軸の表面電位との関係を示している。図 1 9 D に実線で示す直線は、図 1 9 C における p H 4. 0 1 から p H 9. 1 8 までの各 p H 値に対する表面電位をプロットしたものの回帰直線である。各回帰直線の傾き、すなわち p H 感度は、約 5 8 m V であり、ネルンストの式から求められる理論値とほぼ同じ値であることを確認した。以上のことから、第 2 実施形態の F E T 1 2 は、良好な p H 応答性を示すことを確認した。また、この特性は、上記の図 8 B (1 0 w t % の S n O₂ 組成の I T O 膜 1 6) の特性と略同様の特性であることを確認した。

符号の説明

- [0122] 1 0 バイオセンサ
1 2 F E T (電界効果トランジスタ)
1 2 A ソース電極
1 2 B ドレイン電極
1 2 C チャネル部
1 4 ガラス基板 (基板)
1 6 I T O 膜 (導電性薄膜)

- 1 8 容器
- 2 0 溶液
- 2 2 貯留部
- 2 4 参照電極
- 3 0 フォトマスク
- G 1 間隙

請求の範囲

- [請求項1] 溶液のイオン濃度に応じて変化する電氣的信号を検出するバイオセンサであって、
- 基板上に設けられた、導電性薄膜からなる電界効果トランジスタと、
- 、
- 試料を含む前記溶液が貯留される貯留部と、を備え、
- 前記導電性薄膜は、ソース電極と、ドレイン電極と、前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に配置され、かつ、前記溶液と接するチャンネル部と、を有し、
- 前記チャンネル部の膜厚は、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の膜厚よりも薄く形成されている、
- バイオセンサ。
- [請求項2] 前記チャンネル部の膜厚が30nm以下である、請求項1に記載のバイオセンサ。
- [請求項3] 前記チャンネル部の膜厚が20nm以下である、請求項1に記載のバイオセンサ。
- [請求項4] 前記チャンネル部は、前記ソース電極及び前記ドレイン電極側から中心位置側に向けて次第に膜厚が小さくなるテーパ部を備える、請求項1～3のいずれか1項に記載のバイオセンサ。
- [請求項5] 前記導電性薄膜を構成する材料が、酸化インジウムスズ、硫化モリブデン、窒化ホウ素、硫化タングステン、硫化スズ、マキシシ及び黒リンのうち少なくともいずれか1種以上を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のバイオセンサ。
- [請求項6] 溶液のイオン濃度に応じて変化する電氣的信号を検出するバイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法であって、
- ソース電極及びドレイン電極の形成予定位置に開口部を有するとともに、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の間に形成されるチャンネル部の形成予定位置にマスク部を有したフォトリソマスクを、基板と前記

マスク部との間に間隙が形成されるように、前記基板上に配置する配置工程と、

前記フォトマスクを配置した前記基板上にスパッタリング法によって導電性薄膜からなる前記電界効果トランジスタを形成する薄膜形成工程と、を含み、

前記薄膜形成工程では、

前記導電性薄膜の前記ソース電極と前記ドレイン電極とを、前記フォトマスクの前記開口部に形成し、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の膜厚よりも薄い膜厚の前記導電性薄膜の前記チャネル部を、前記フォトマスクの前記マスク部と前記基板との間の間隙に形成する、

バイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法。

[請求項7] 前記配置工程では、前記基板上に載置される前記フォトマスクの載置部にフィルムを設けることで、前記基板と前記マスク部との間に前記間隙を形成する、

請求項6に記載のバイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法。

[請求項8] 前記配置工程における前記間隙の高さを選定し、前記薄膜形成工程によって、前記間隙に30nm以下の膜厚の前記チャネル部を形成する、請求項6又は7に記載のバイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法。

[請求項9] 前記配置工程における前記間隙の高さが10μm以下である、請求項6又は7に記載のバイオセンサ用の電界効果トランジスタの製造方法。

[請求項10] 溶液のイオン濃度に応じて変化する電氣的信号を検出するバイオセンサ用の電界効果トランジスタであって、

前記電界効果トランジスタが基板上に設けられた導電性薄膜からなり、

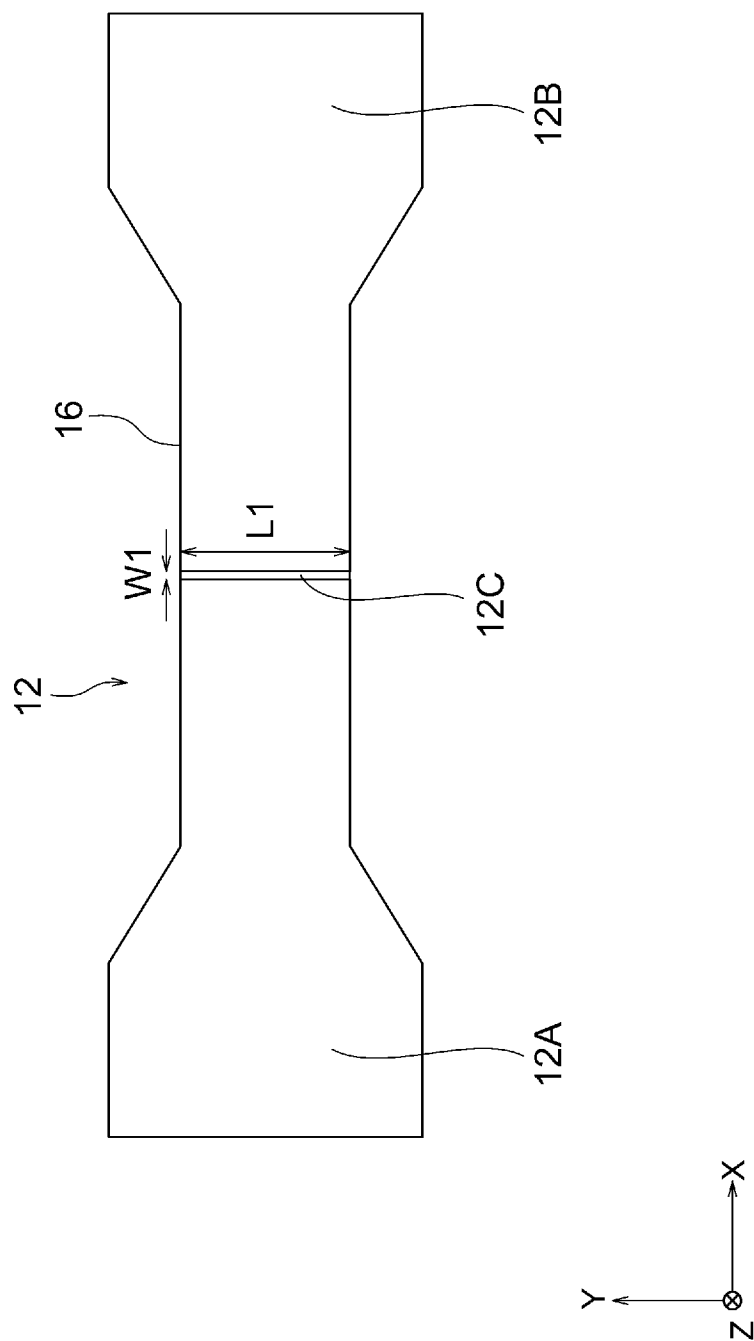
前記導電性薄膜は、ソース電極と、ドレイン電極と、前記ソース電

極と前記ドレイン電極との間に配置され、かつ、前記溶液と接するチャンネル部と、を有し、

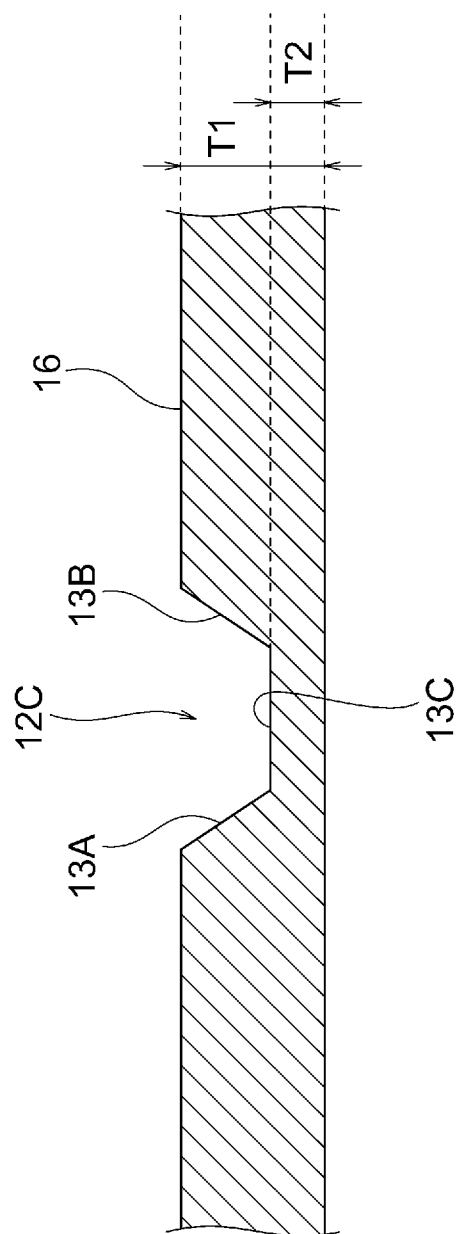
前記チャンネル部の膜厚が、前記ソース電極及び前記ドレイン電極の膜厚よりも薄く形成されている、

バイオセンサ用の電界効果トランジスタ。

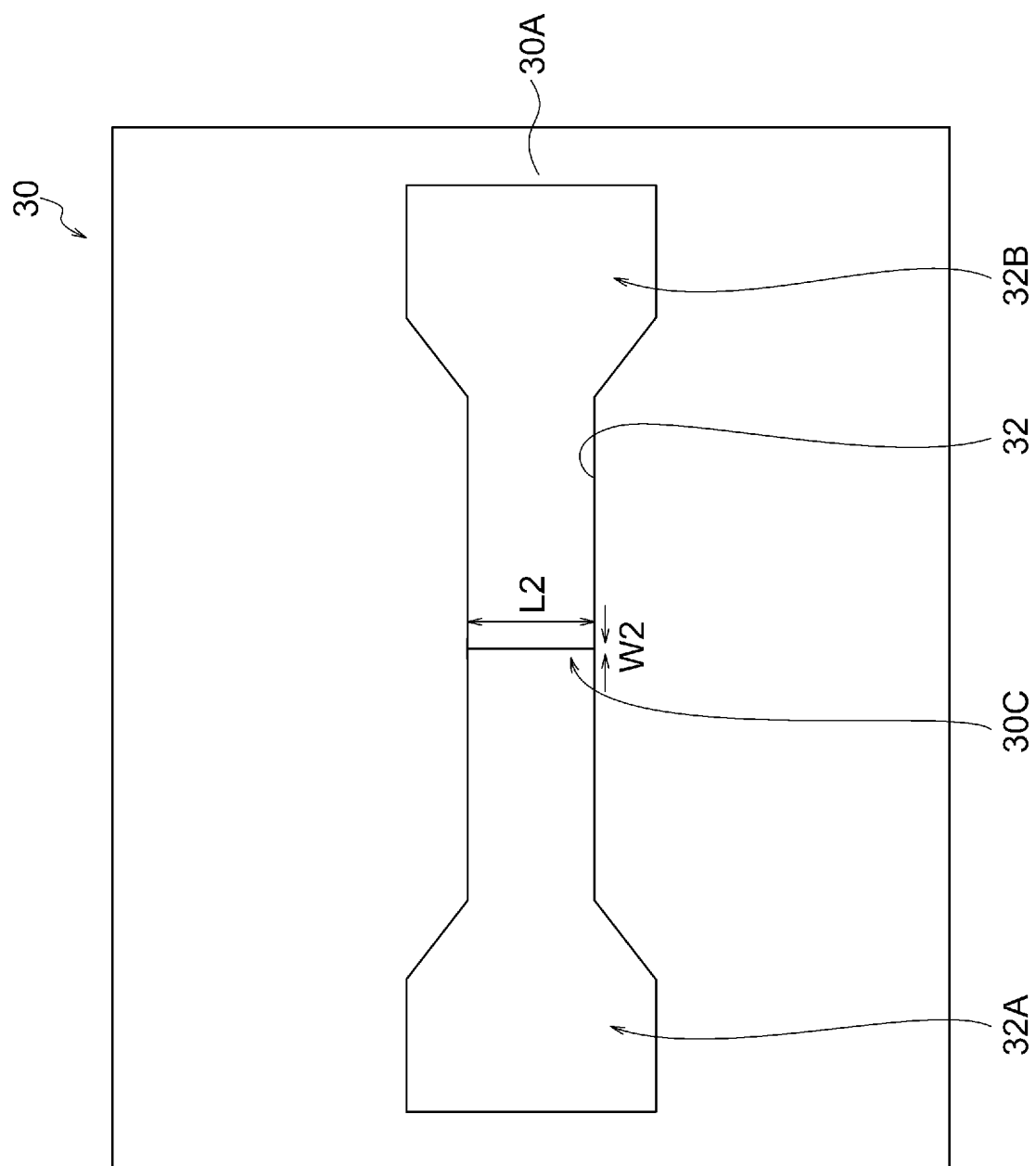
[図2]



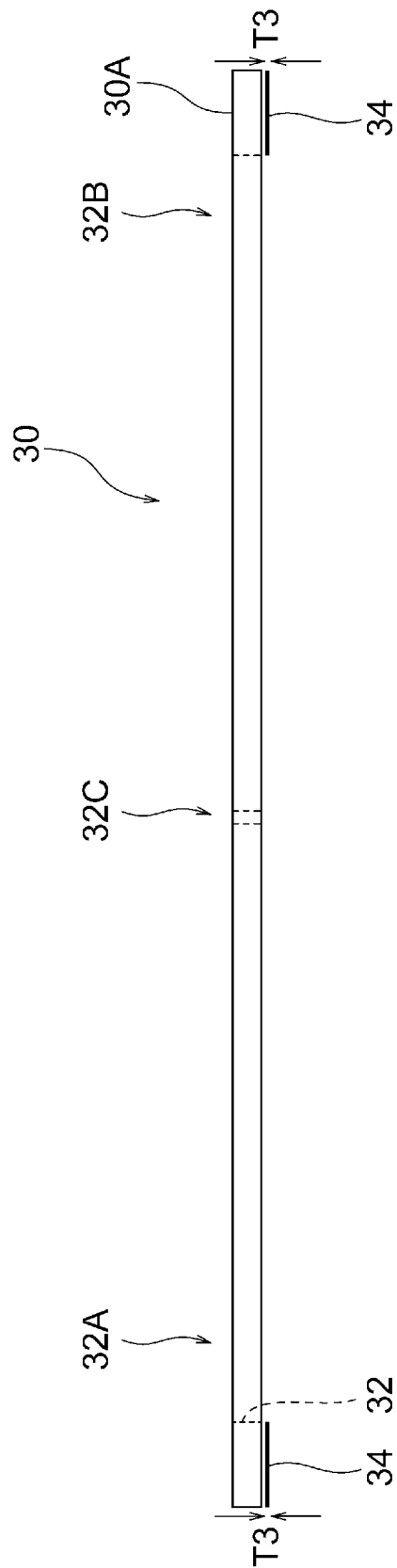
[図3]



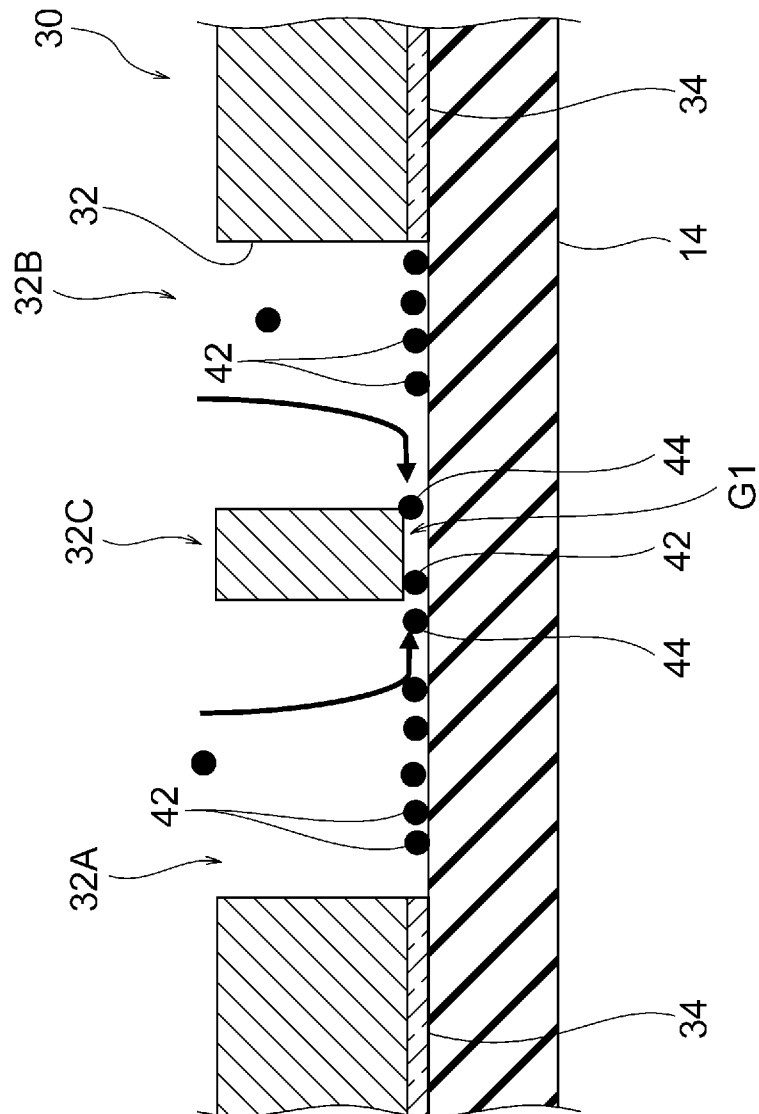
[図4]



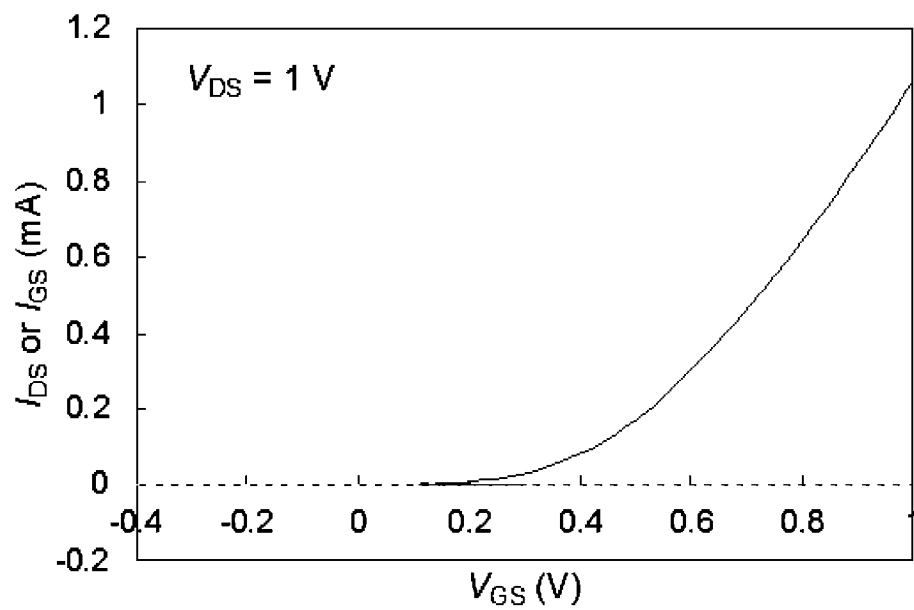
[図5]



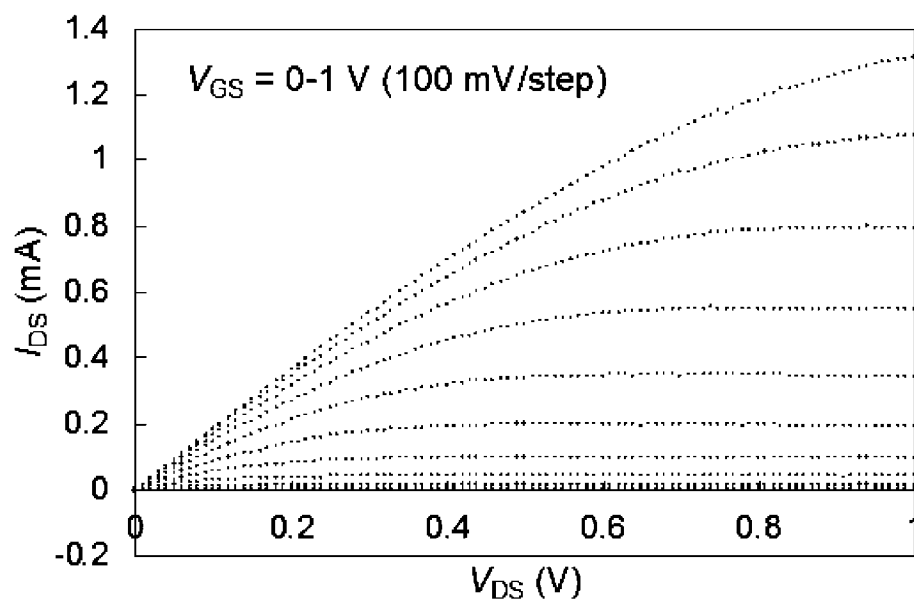
[図6]



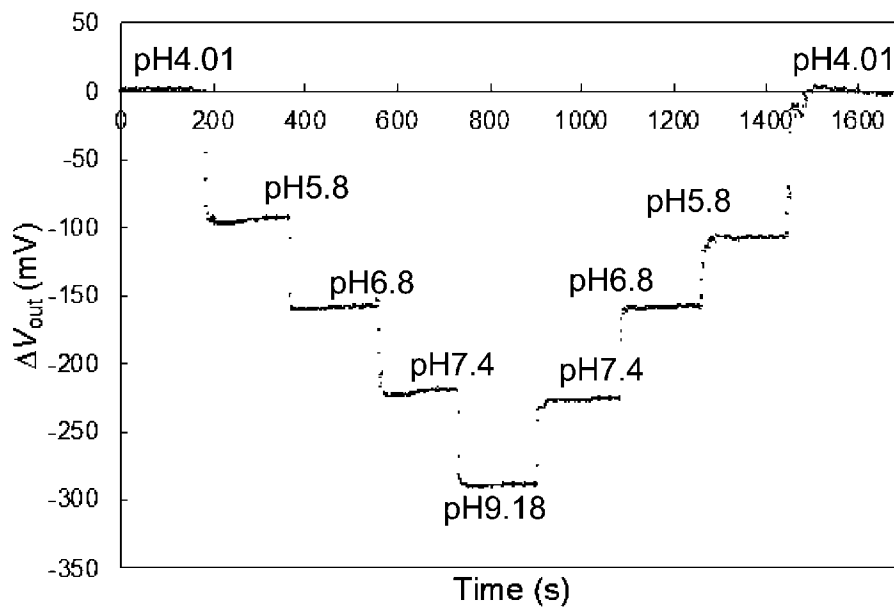
[図7A]



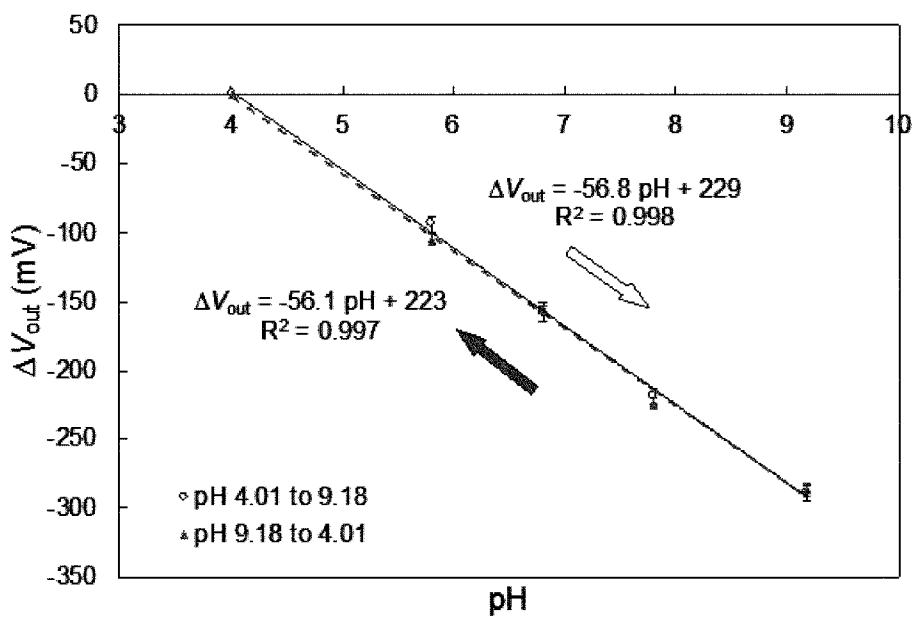
[図7B]



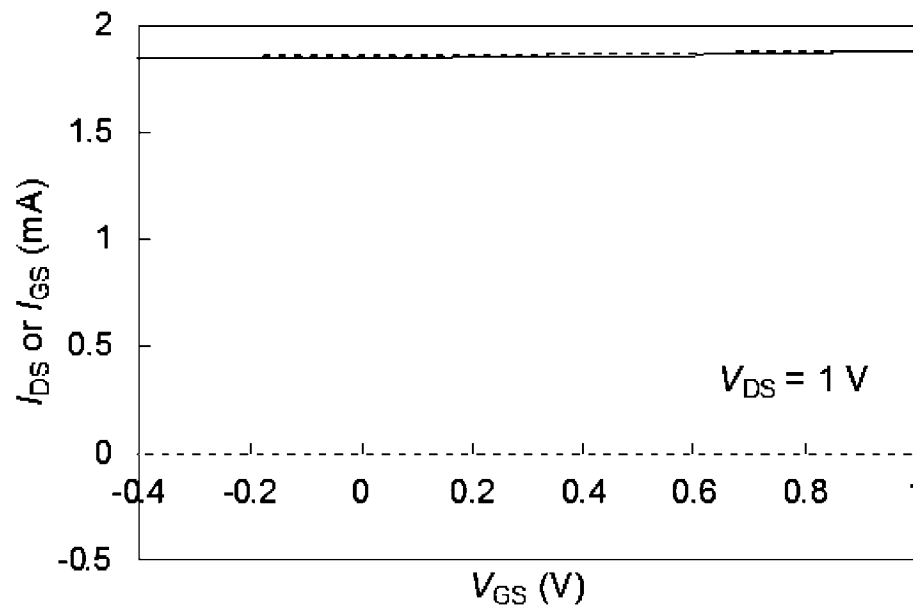
[図8A]



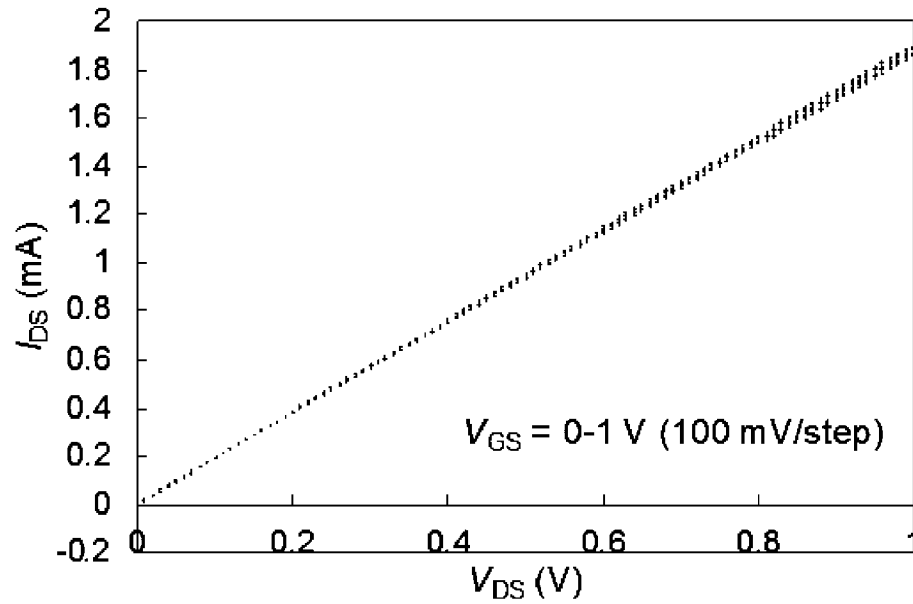
[図8B]



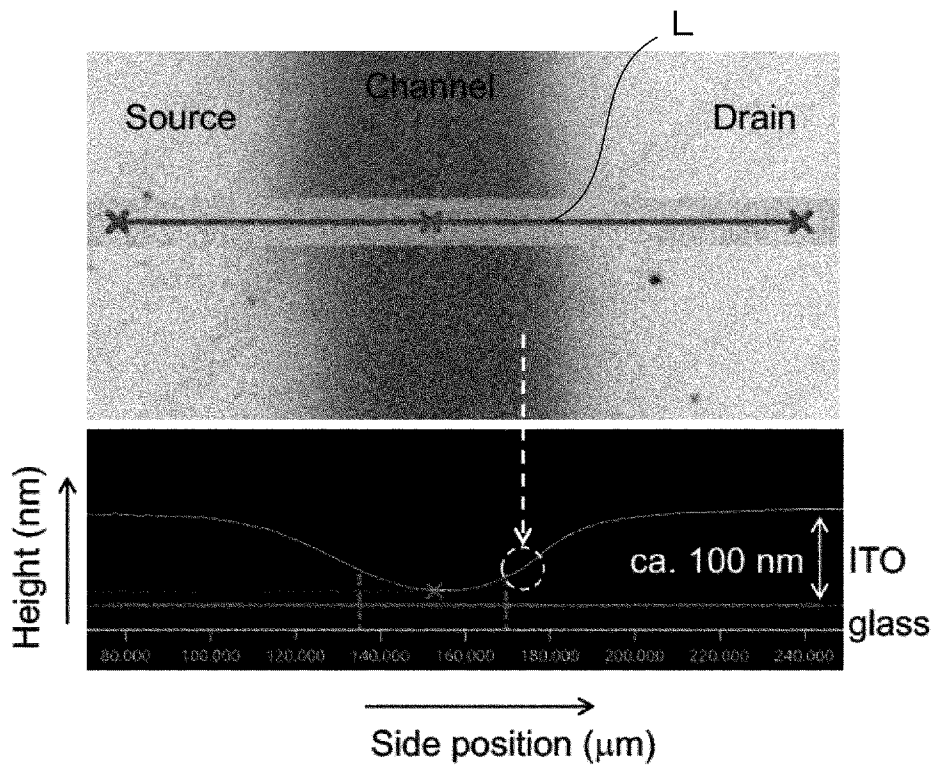
[図9A]



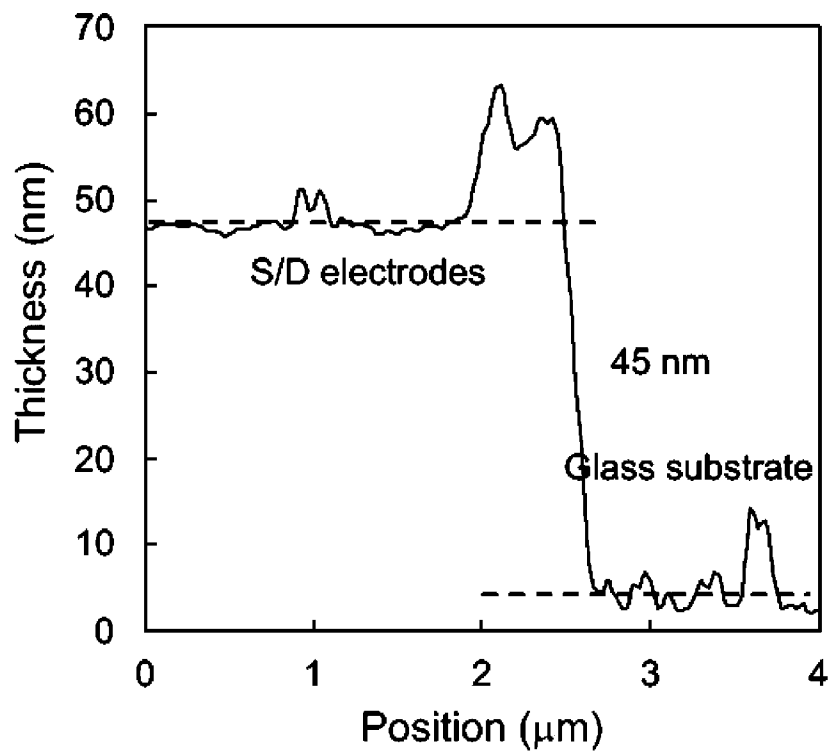
[図9B]



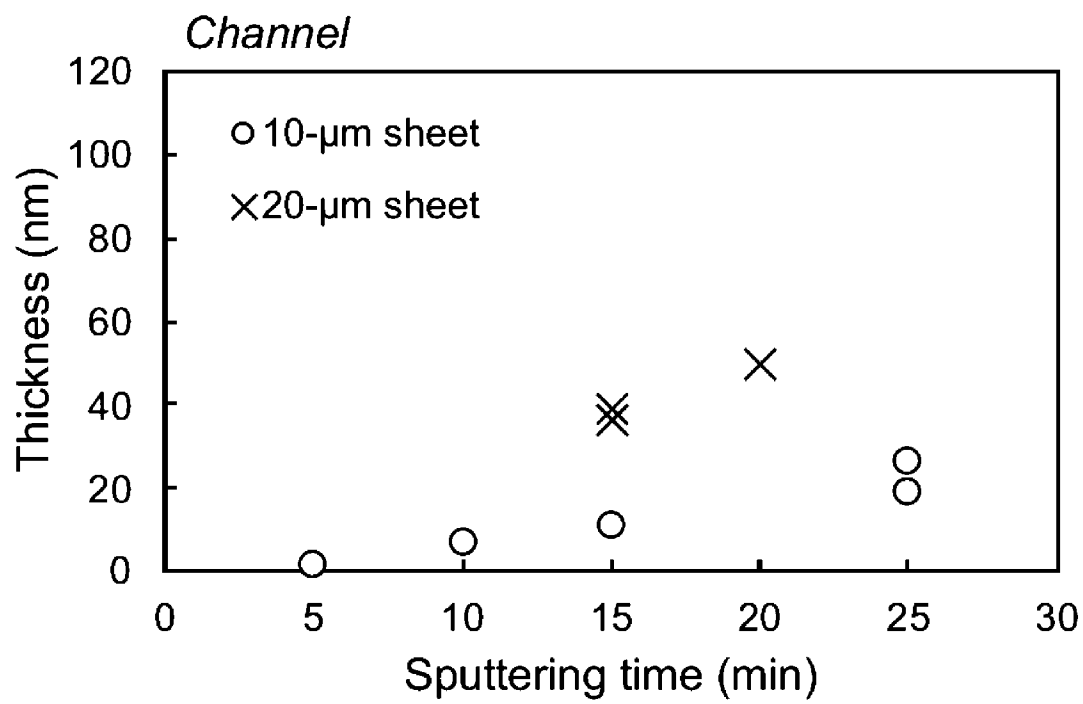
[図10A]



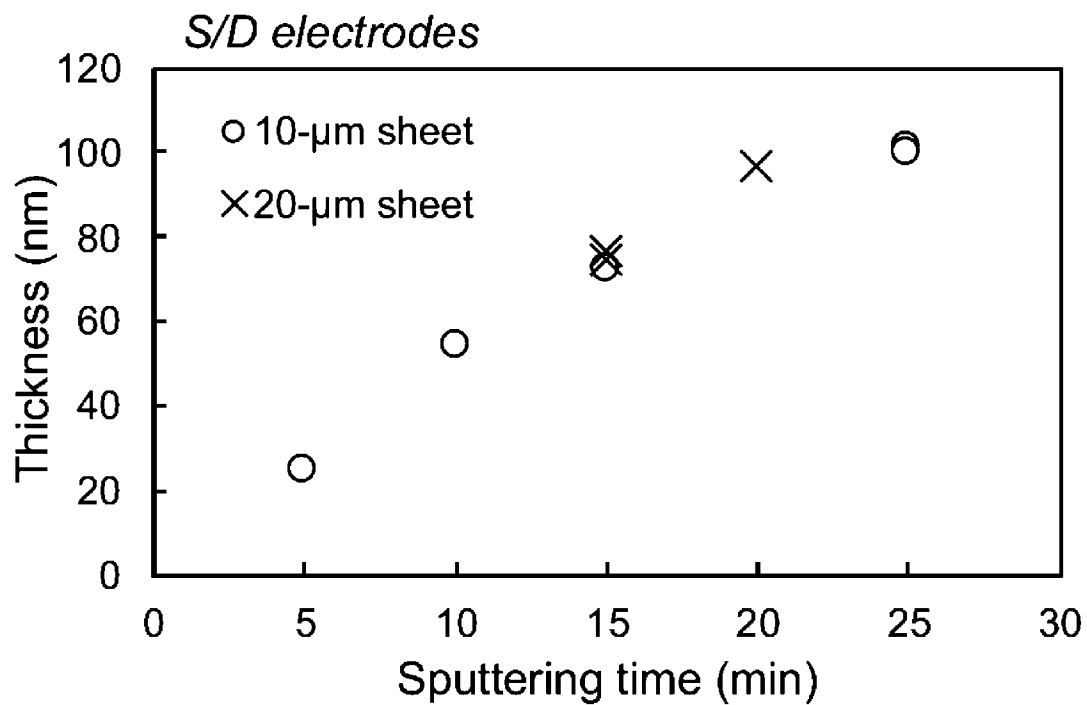
[図10B]



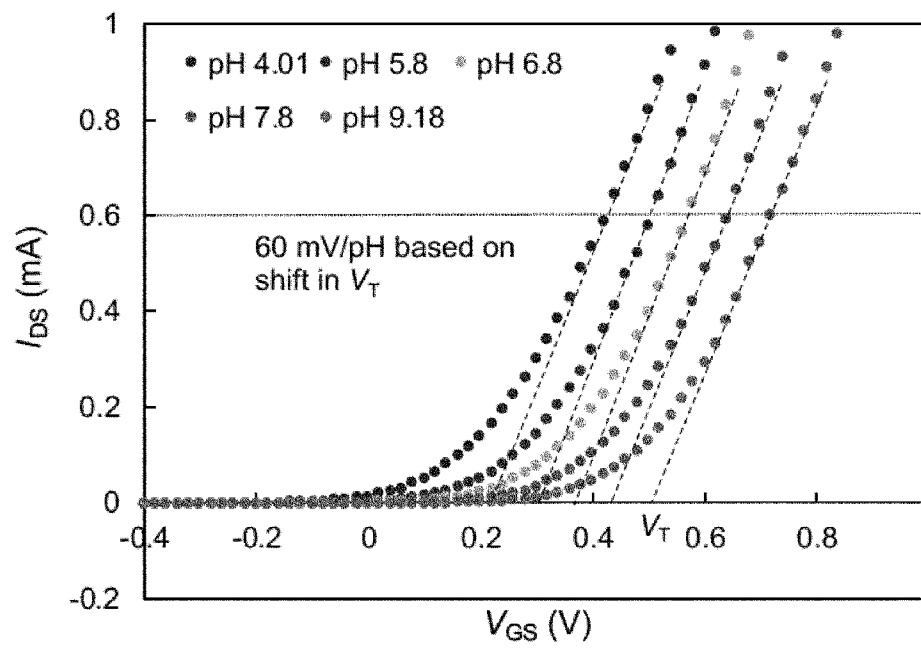
[図11A]



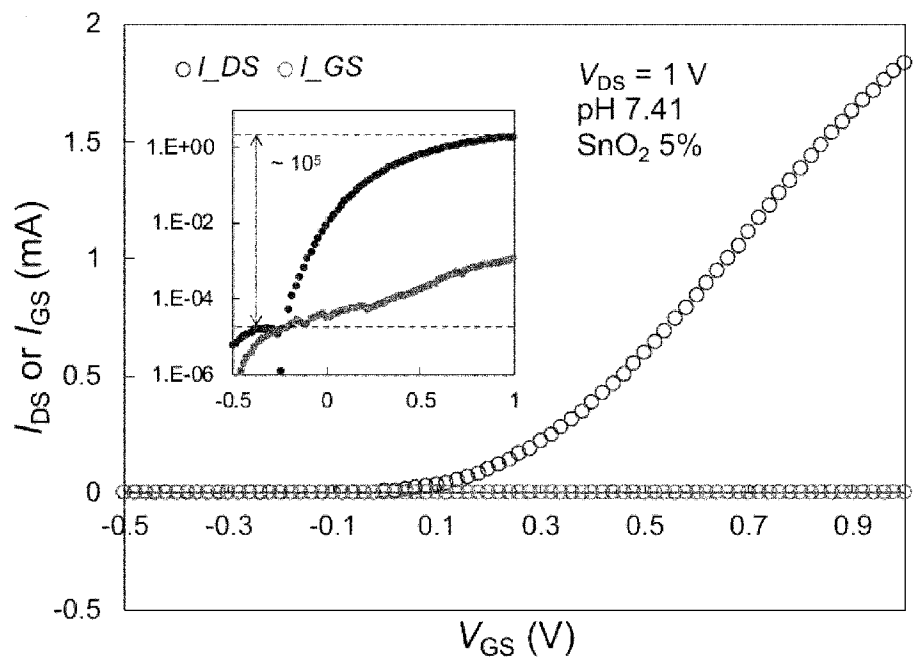
[図11B]



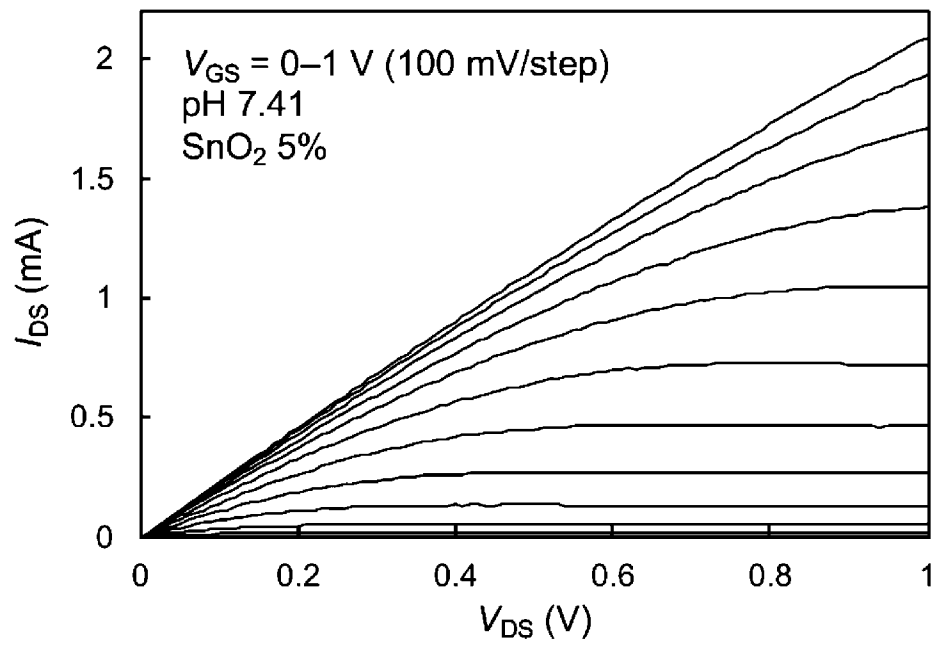
[図12]



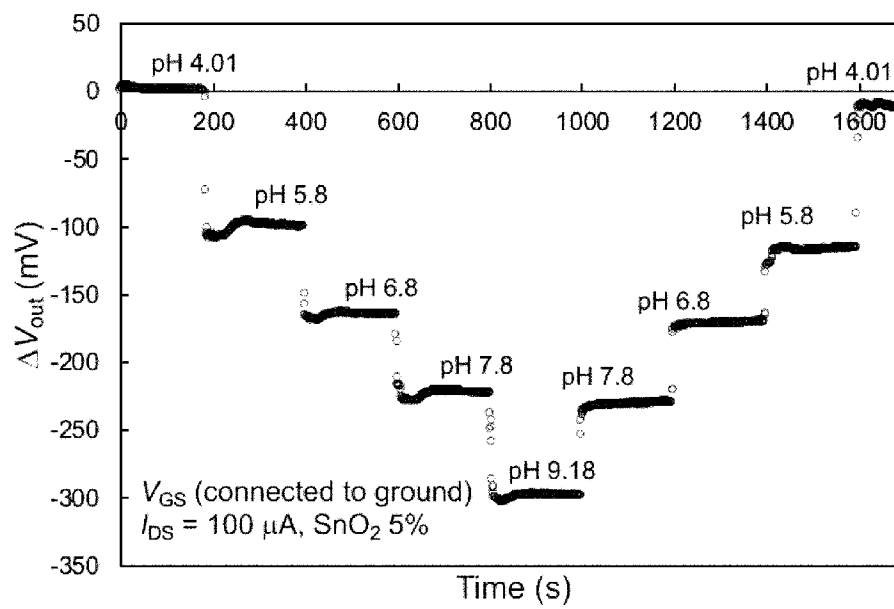
[図13A]



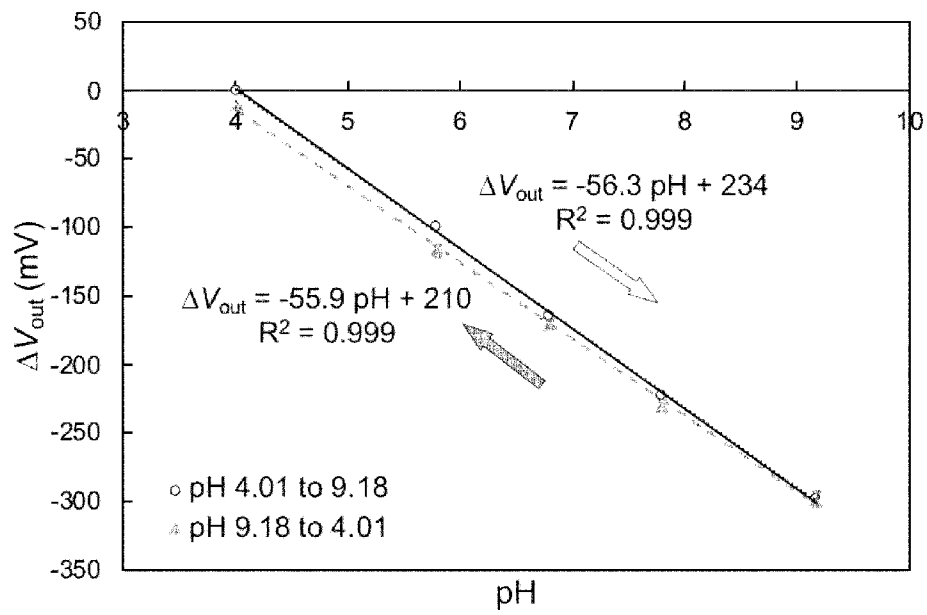
[図13B]



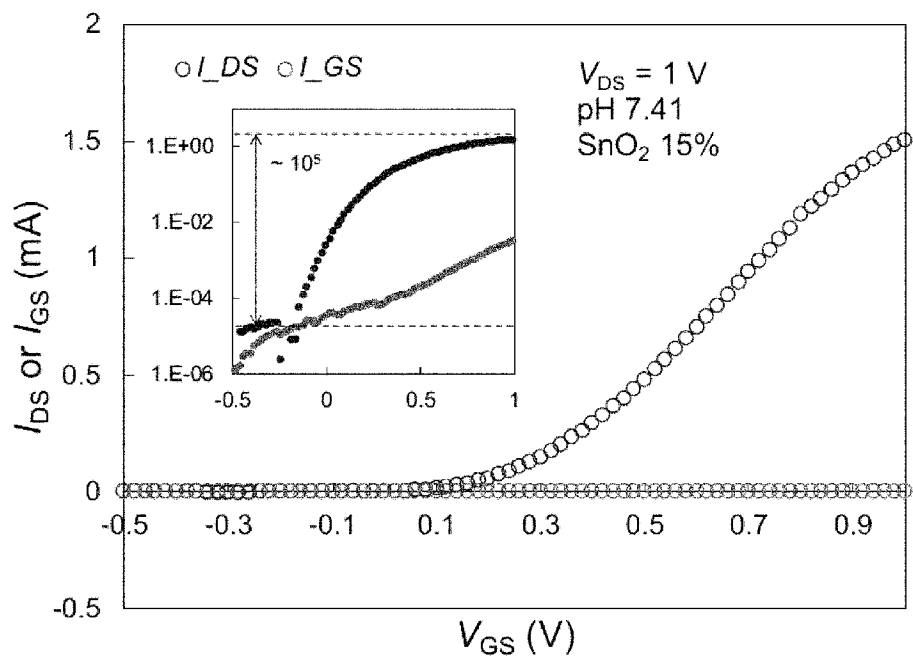
[図13C]



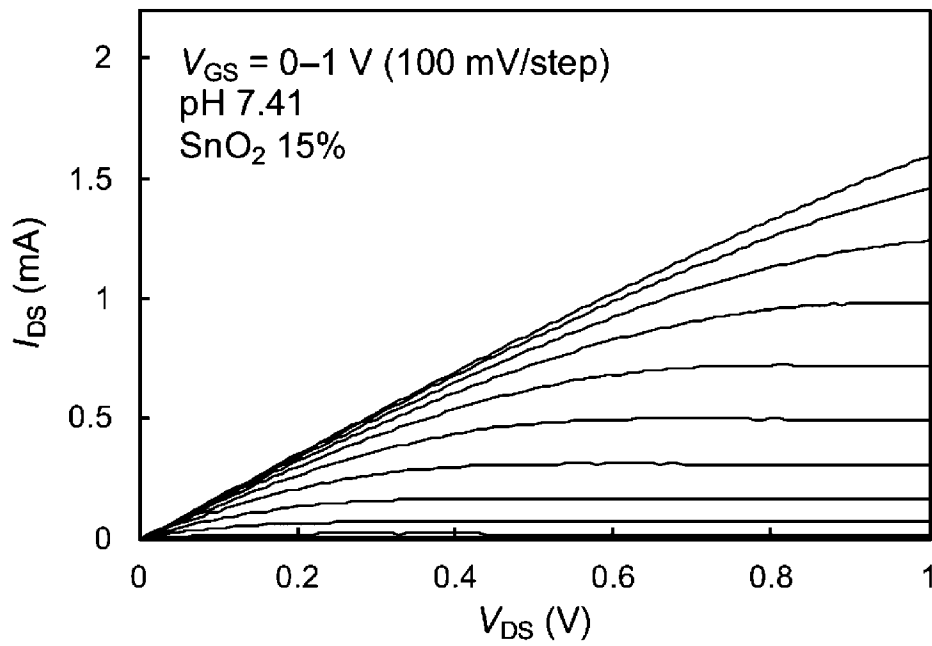
[図13D]



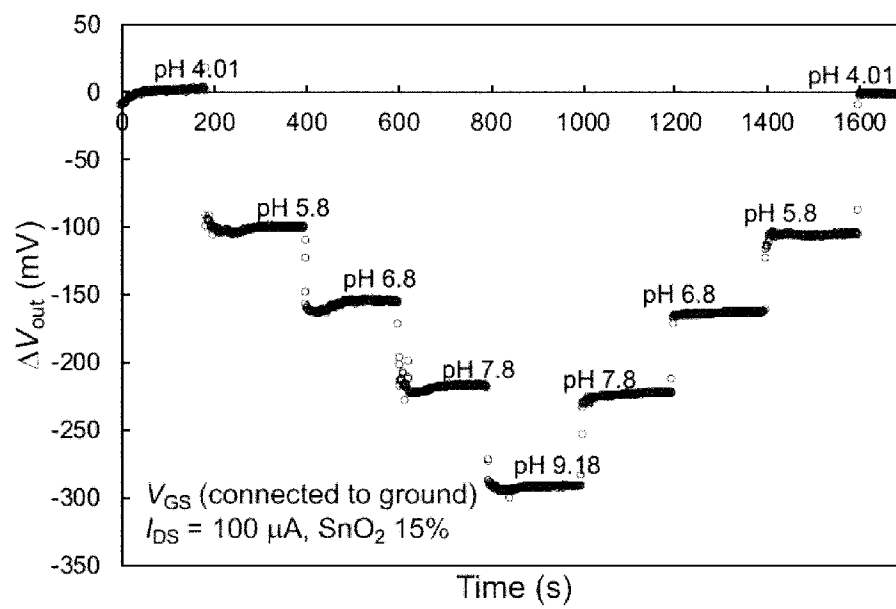
[図14A]



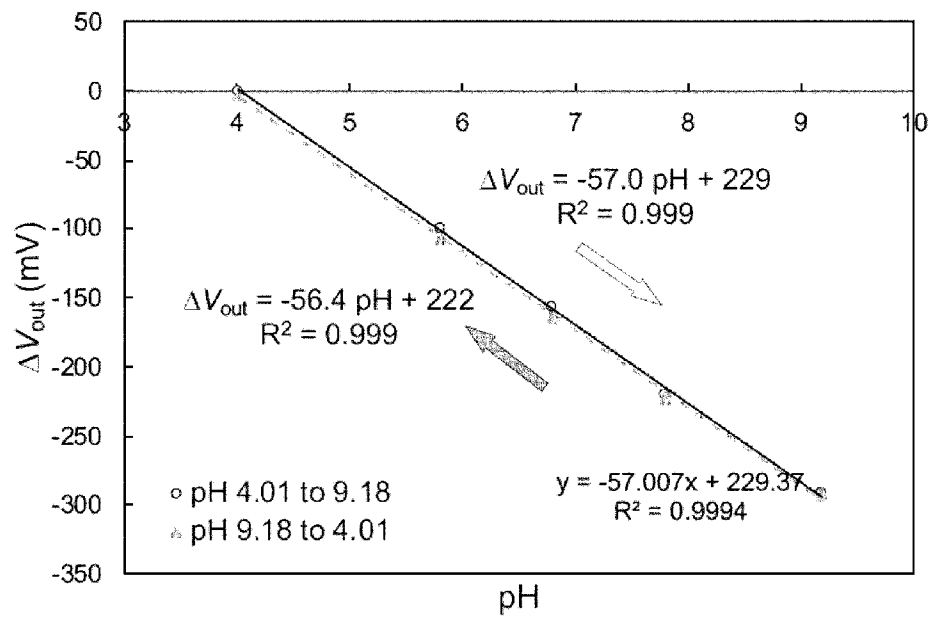
[図14B]



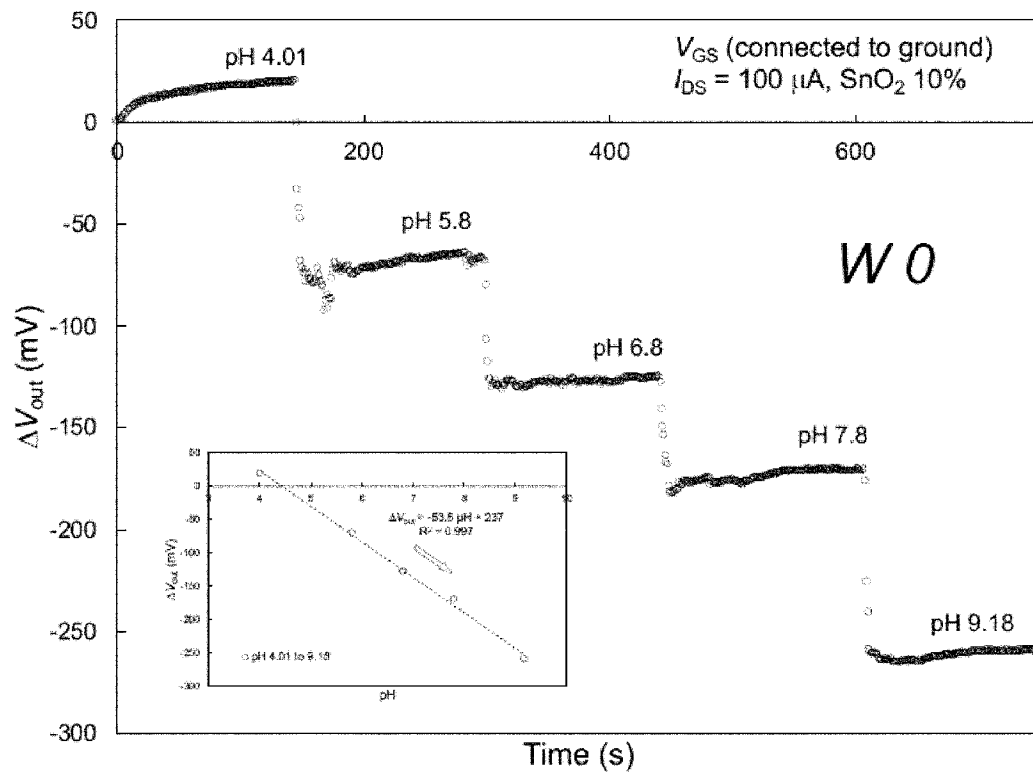
[図14C]



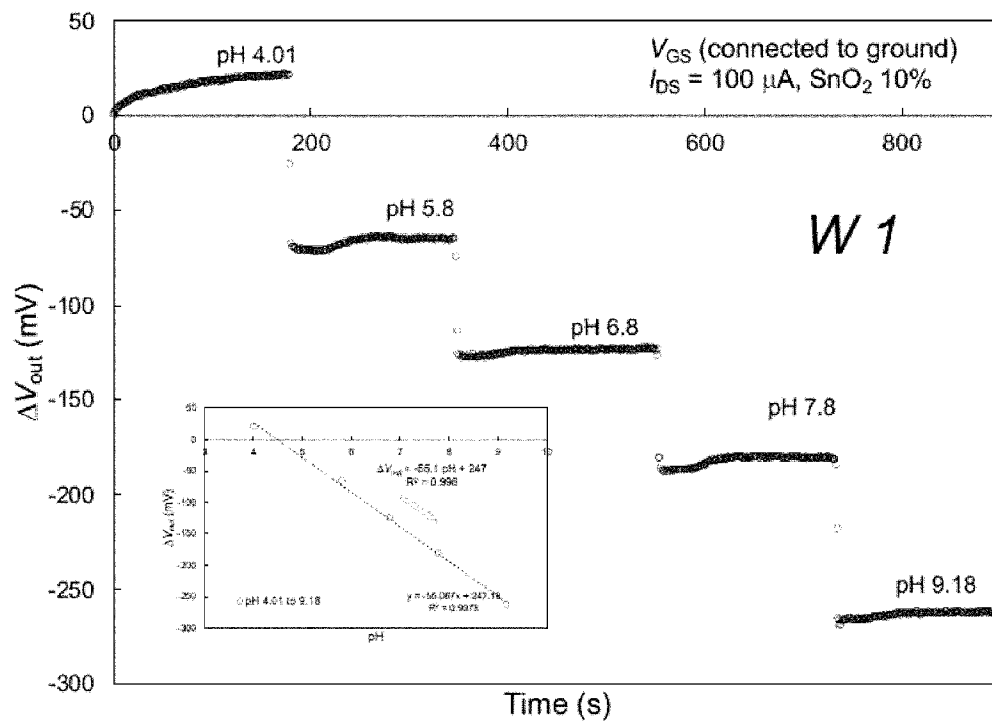
[図14D]



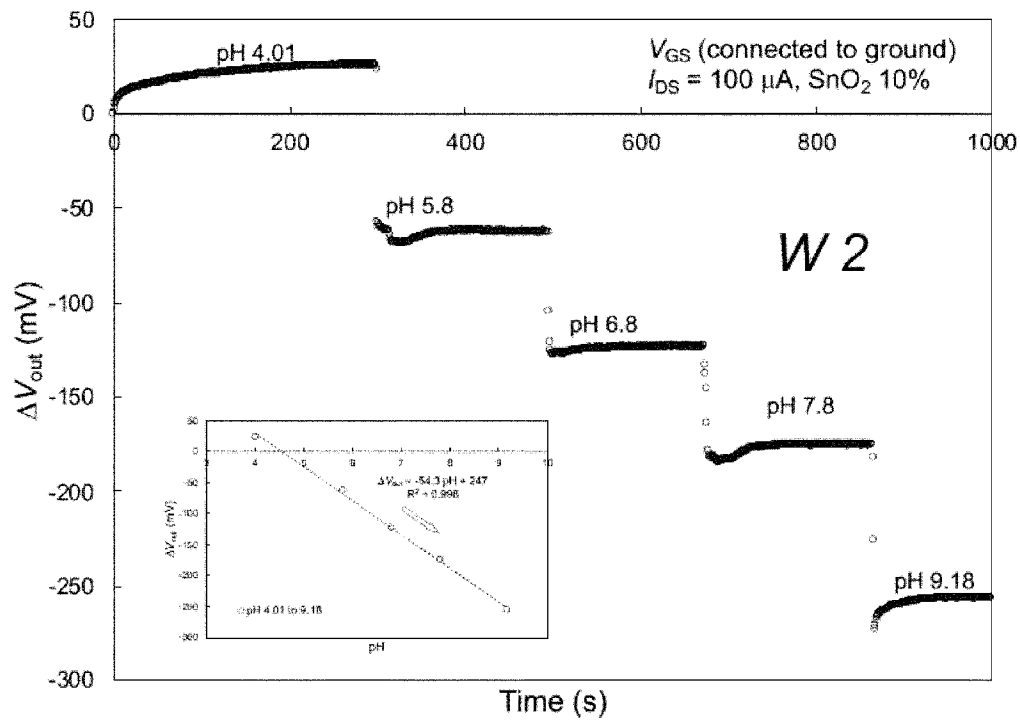
[図15A]



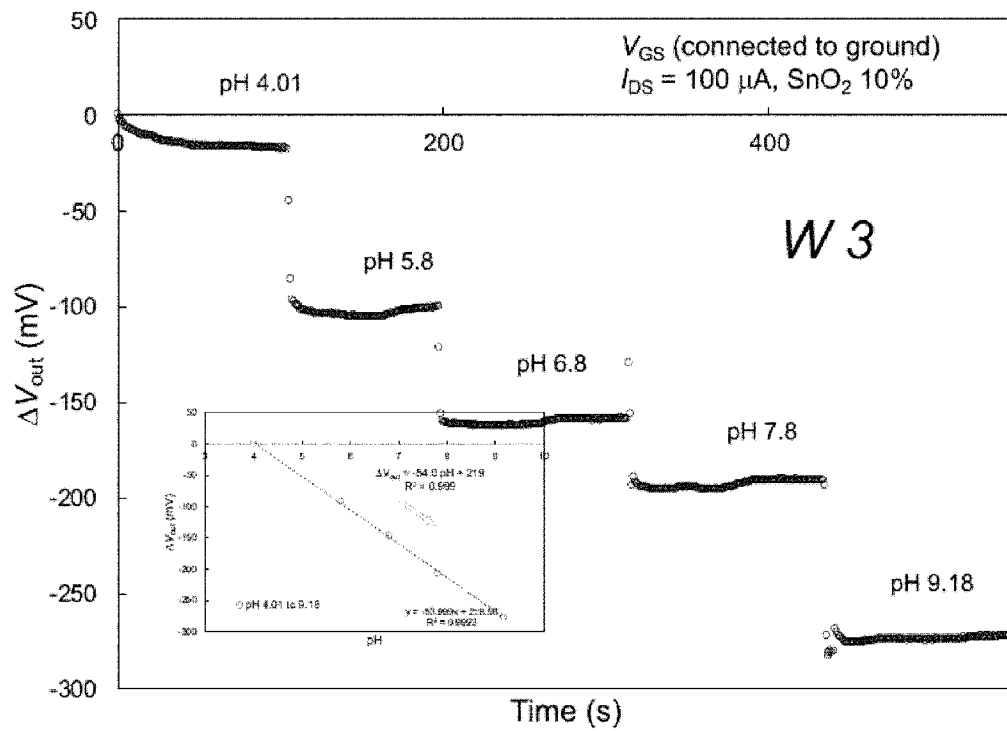
[図15B]



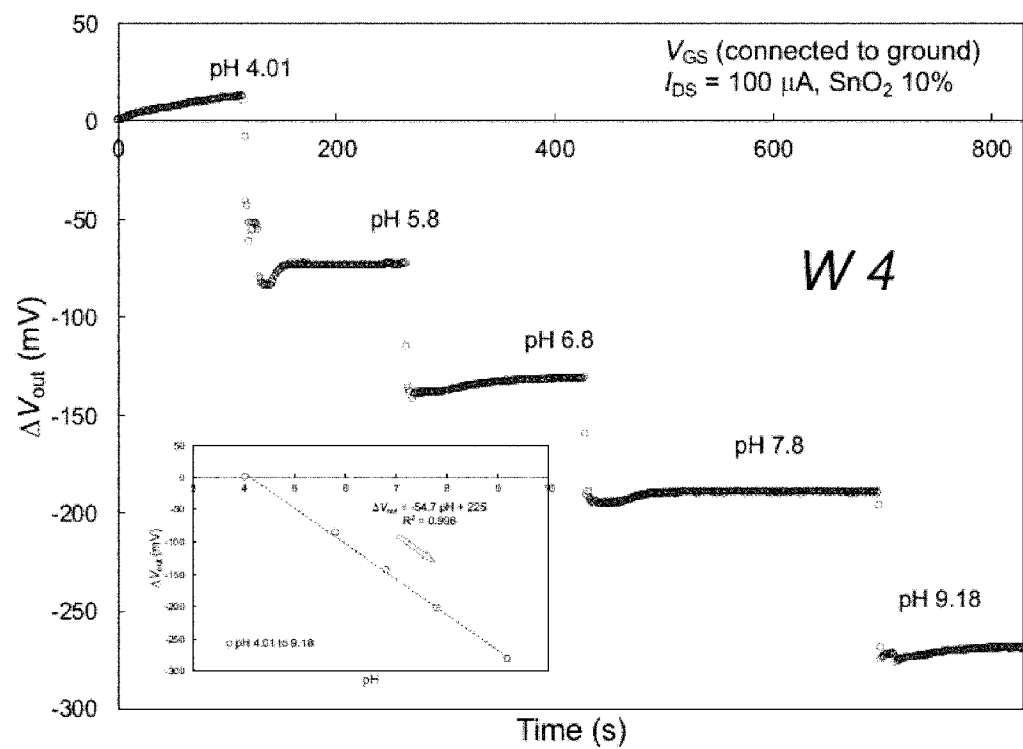
[図15C]



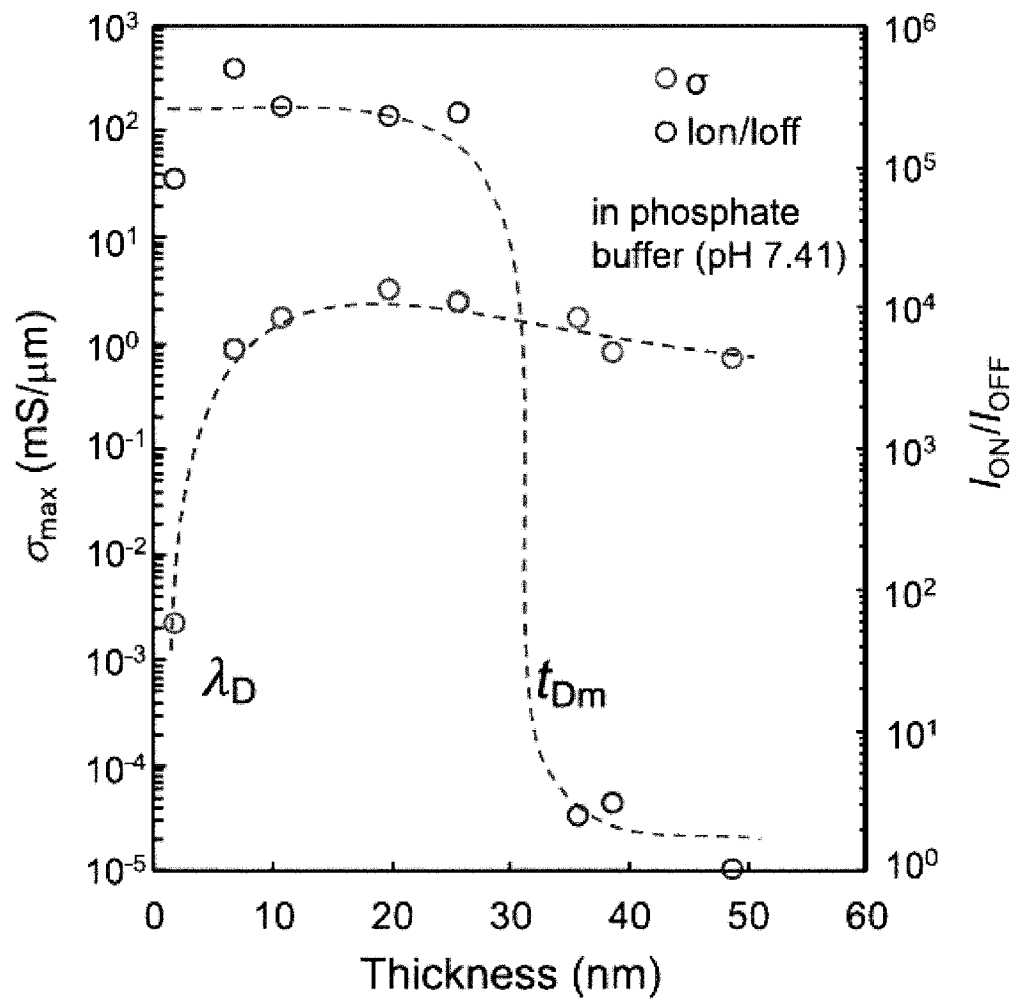
[図15D]



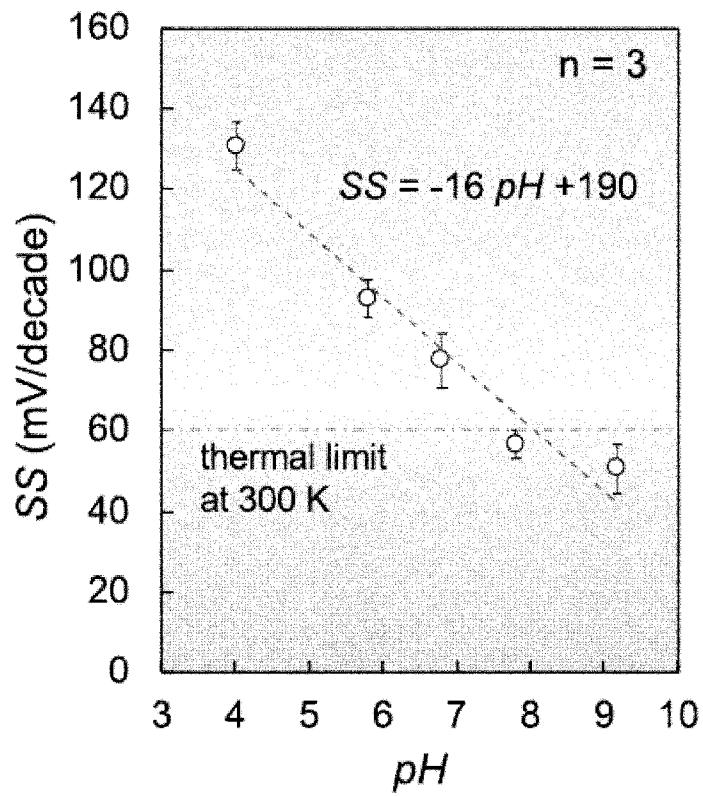
[図15E]



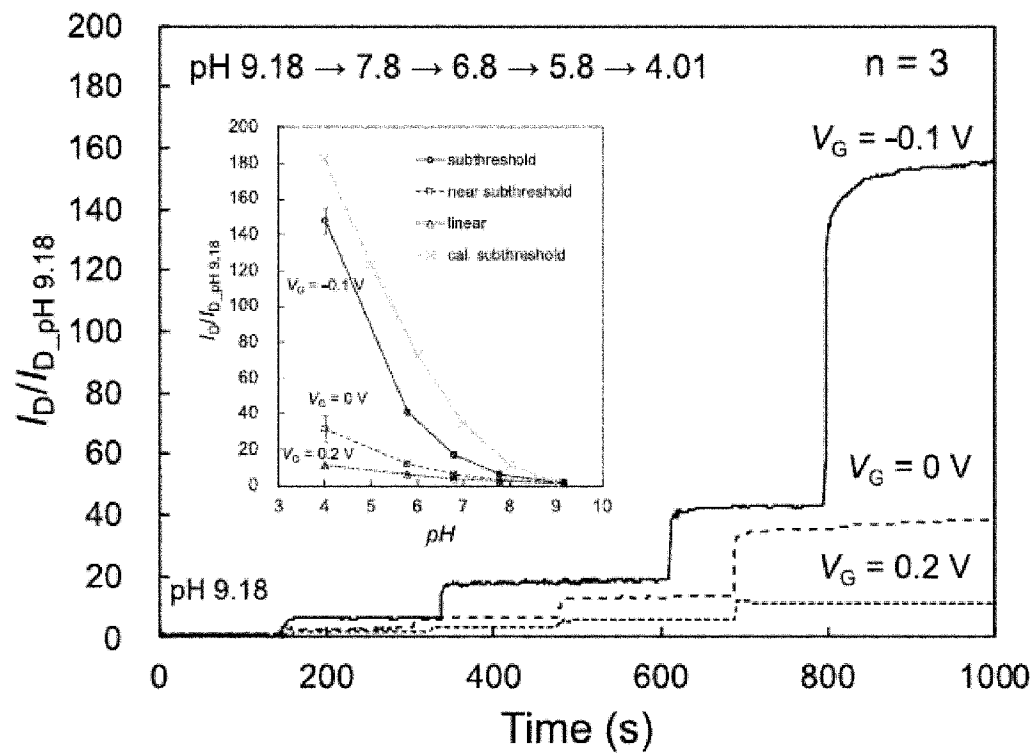
[図16]



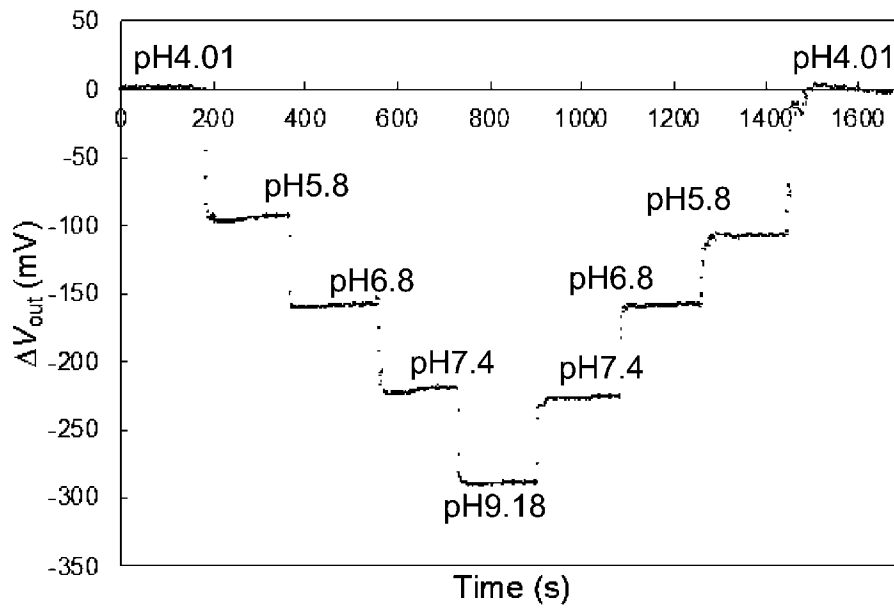
[図17A]



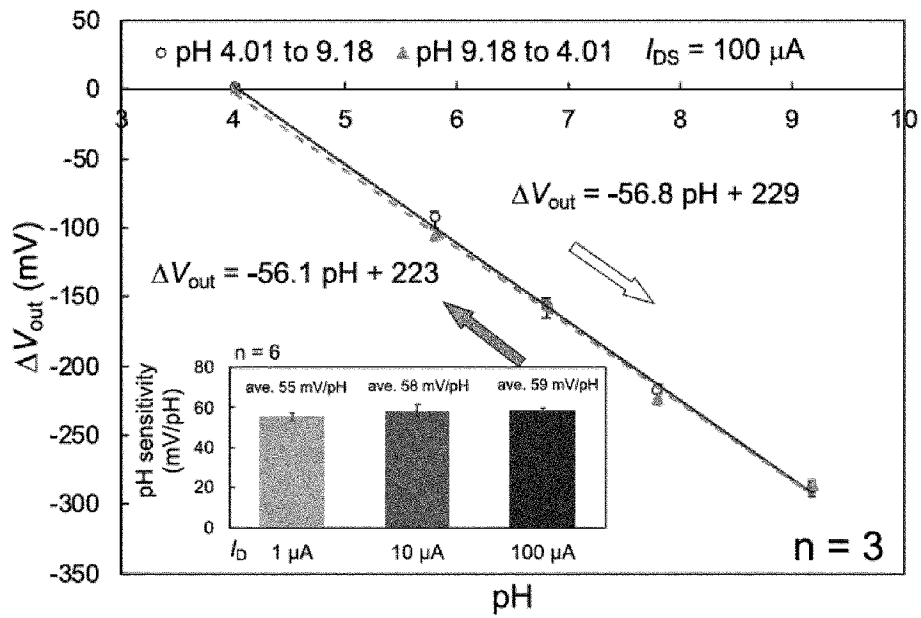
[図17B]



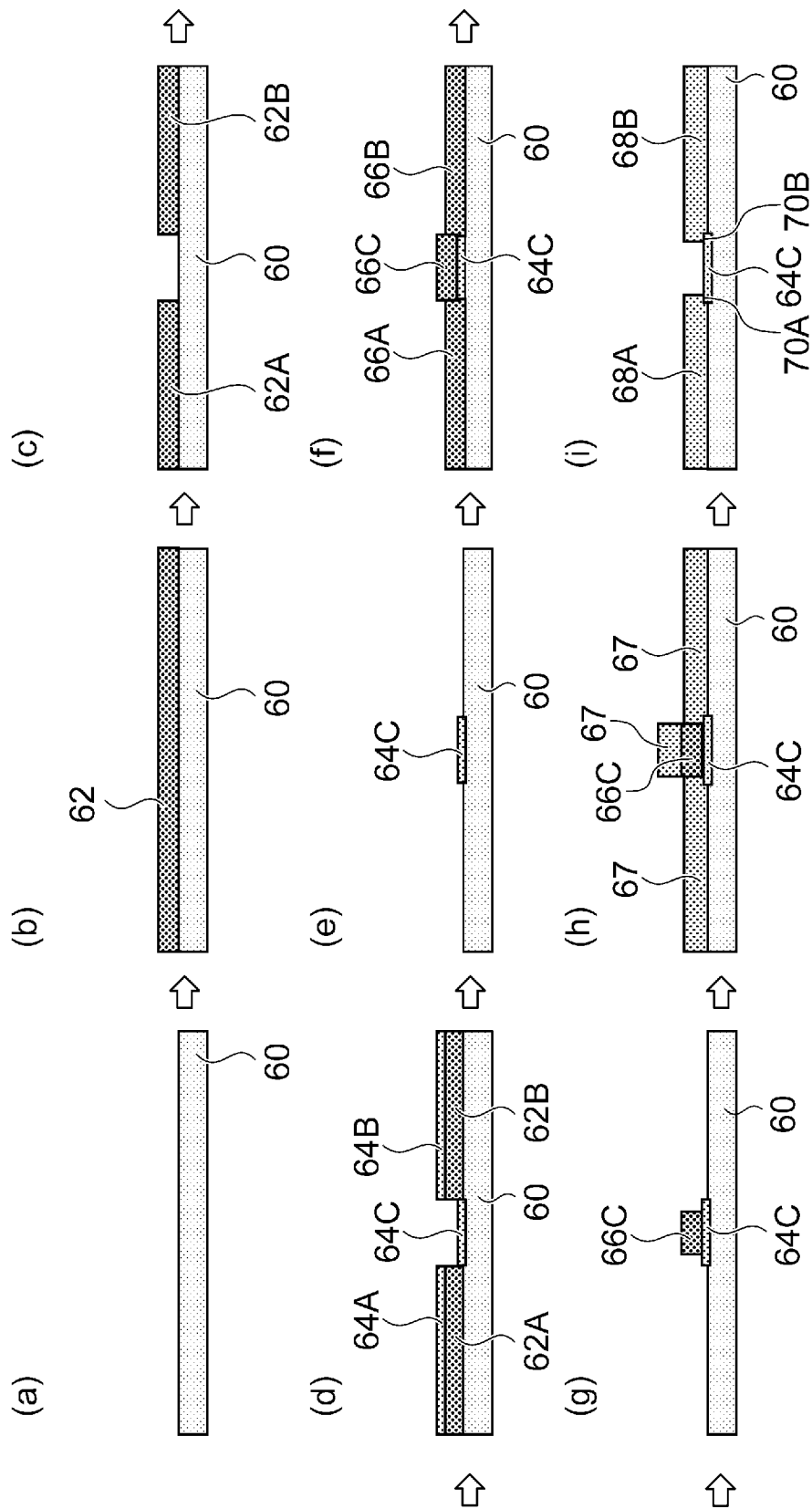
[図17C]



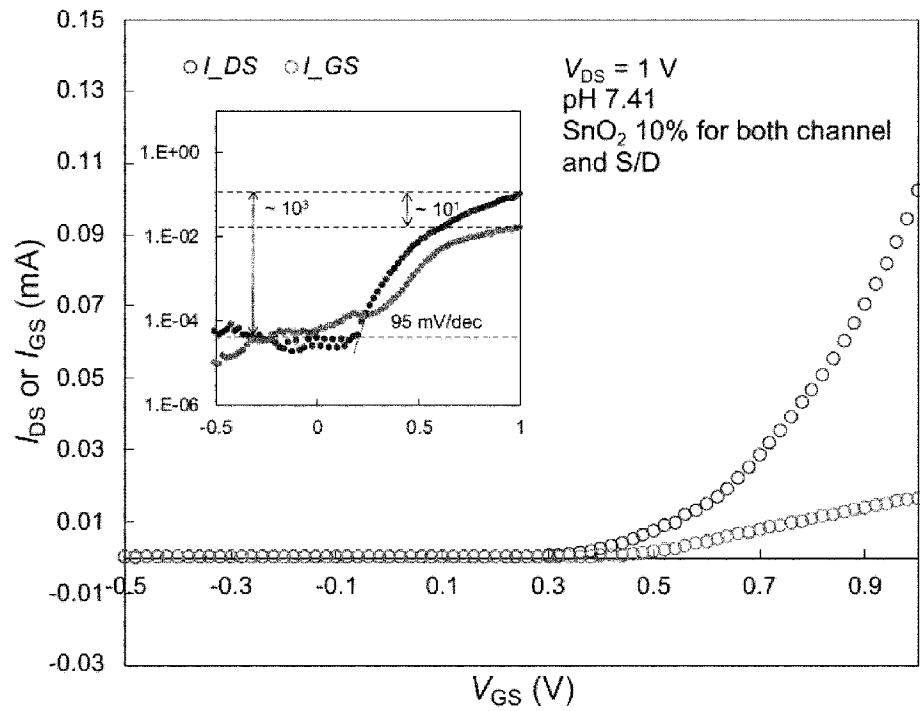
[図17D]



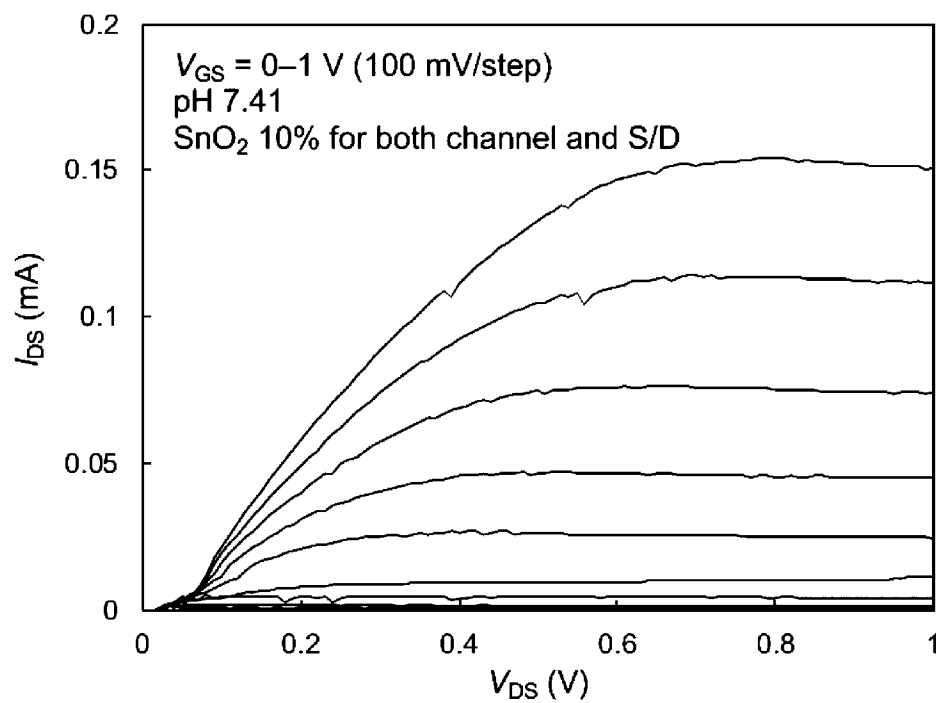
[図18]



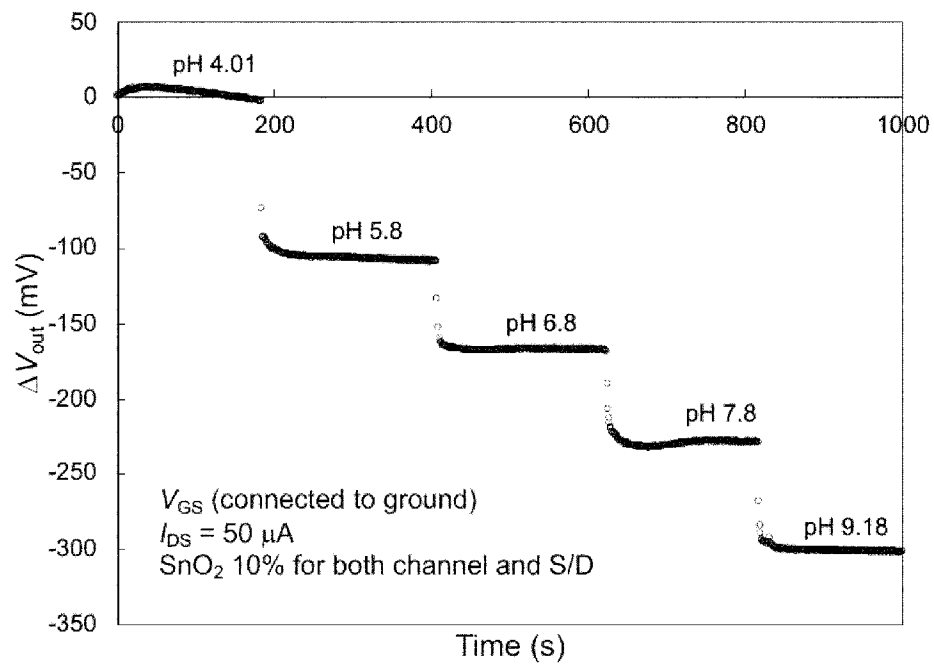
[図19A]



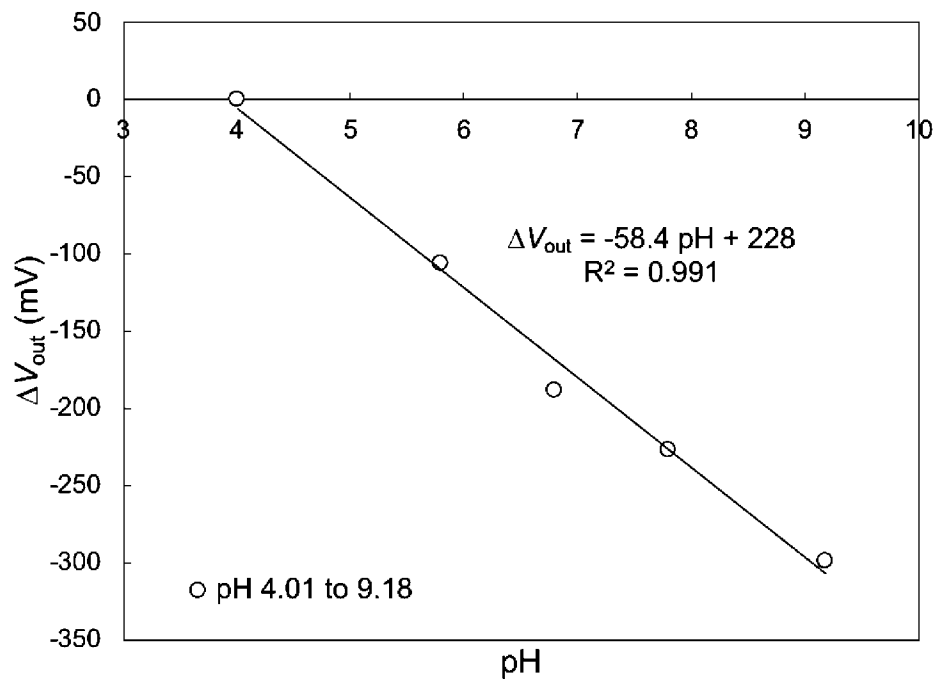
[図19B]



[図19C]



[図19D]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/414**(2006.01)i

FI: G01N27/414 301U; G01N27/414 301D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/414

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/200164 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 17 October 2019 (2019-10-17) paragraphs [0006], [0052], [0053] [0064], fig. 8A	1-3, 10
Y		4-5
Y	JP 2010-45159 A (FUJIFILM CORP.) 25 February 2010 (2010-02-25) paragraph [0045], fig. 1	4
Y	JP 64-50944 A (OLYMPUS OPTICAL CO., LTD.) 27 February 1989 (1989-02-27) page 3, upper right column, paragraph 2	5
Y	JP 7-92136 A (MASUI, Kanji) 07 April 1995 (1995-04-07) paragraphs [0026], [0031]	5
A	JP 2012-122749 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 28 June 2012 (2012-06-28) paragraphs [0043]-[0046]	1-10
A	WO 2006/097566 A1 (OY, Avantone) 21 September 2006 (2006-09-21) entire text, all drawings	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2021

Date of mailing of the international search report

07 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041808**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-286692 A (JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP.) 03 October 2002 (2002-10-03) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2012-73154 A (HITACHI, LTD.) 12 April 2012 (2012-04-12) entire text, all drawings	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/041808

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/200164	A1	17 October 2019	US 2021/0140917 A1	
JP	2010-45159	A	25 February 2010	(Family: none)	
JP	64-50944	A	27 February 1989	(Family: none)	
JP	7-92136	A	07 April 1995	(Family: none)	
JP	2012-122749	A	28 June 2012	(Family: none)	
WO	2006/097566	A1	21 September 2006	(Family: none)	
JP	2002-286692	A	03 October 2002	WO 2002/077632 A1 entire text, all drawings	
JP	2012-73154	A	12 April 2012	US 2013/0186178 A1 entire text, all drawings	
				WO 2012/043071 A1	
				EP 2623968 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/414(2006.01)i FI: G01N27/414 301U; G01N27/414 301D		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N27/414		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopus		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/200164 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 17.10.2019 (2019 - 10 - 17) 段落[0006], [0052]-[0053], [0064], 図8A	1-3, 10
Y		4-5
Y	JP 2010-45159 A (富士フイルム株式会社) 25.02.2010 (2010 - 02 - 25) 段落[0045], 図1	4
Y	JP 64-50944 A (オリンパス光学工業株式会社) 27.02.1989 (1989 - 02 - 27) 第3頁右上欄第2段落	5
Y	JP 7-92136 A (増井 寛二) 07.04.1995 (1995 - 04 - 07) 段落[0026], [0031]	5
A	JP 2012-122749 A (大日本印刷株式会社) 28.06.2012 (2012 - 06 - 28) 段落[0043]-[0046]	1-10
A	WO 2006/097566 A1 (0Y, Avantone) 21.09.2006 (2006 - 09 - 21) 全文, 全図	1-10
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.11.2021		国際調査報告の発送日 07.12.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小澤 理 2J 1762 電話番号 03-3581-1101 内線 3250

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-286692 A (科学技術振興事業団) 03.10.2002 (2002 - 10 - 03) 全文, 全図	1-10
A	JP 2012-73154 A (株式会社日立製作所) 12.04.2012 (2012 - 04 - 12) 全文, 全図	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/041808

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/200164	A1	17.10.2019	US 2021/0140917 A1	
JP	2010-45159	A	25.02.2010	(ファミリーなし)	
JP	64-50944	A	27.02.1989	(ファミリーなし)	
JP	7-92136	A	07.04.1995	(ファミリーなし)	
JP	2012-122749	A	28.06.2012	(ファミリーなし)	
WO	2006/097566	A1	21.09.2006	(ファミリーなし)	
JP	2002-286692	A	03.10.2002	WO 2002/077632 A1 全文, 全図	
JP	2012-73154	A	12.04.2012	US 2013/0186178 A1 全文, 全図	
				WO 2012/043071 A1	
				EP 2623968 A1	