

ポリ塩化ビニルをマトリックスとする硝酸イオン選択性 電界効果トランジスタの長寿命化

脇田慎一^①, 山根昌隆, 川原昭宣, 高須賀さほり, 東 国茂*

(1989年5月1日受理)

ポリ塩化ビニル (PVC) をマトリックスとする硝酸イオン選択性電界効果トランジスタ (ISFET) の長寿命化の研究を行った。従来からよく用いられるトリオクチルメチルアンモニウム硝酸塩を用いた硝酸 PVC/ISFET では、イオン感応膜の接着性が弱く、安定した電位応答が得られなかった。そこで、保留性に優れ、高い脂溶性をもつトリドデシルメチルアンモニウム硝酸塩、及びトリテトラデシルメチルアンモニウム硝酸塩を用いた硝酸 PVC/ISFET を作製したところ、それぞれ $10^{-4.5} \sim 10^0$ M の直線応答範囲で 55 mV, $10^{-5} \sim 10^0$ M で 56 mV の感度を示し、それらの ISFET の寿命は、それぞれ 3 週間程度と 7 週間程度であり、寿命の大幅な向上が得られた。

1 緒 言

イオン選択性電界効果トランジスタ (ion-selective field effect transistor; ISFET) は、1970 年に、Bergveld により提案されて以来¹⁾、松尾らの先駆的な研究²⁾など、現在も活発な研究が行われている^{3)~7)}。ISFET は、従来のイオン選択性電極⁸⁾と増幅器である電界効果トランジスタを、半導体加工技術を用いてワンチップ化したものに相当するイオンセンサーであり、超小型化、多機能化、集積化などが可能であることから、医療計測⁹⁾、工業計測¹⁰⁾、環境計測¹¹⁾¹²⁾への応用が期待されている。

ISFET のイオン感応膜は無機膜と有機膜に分類することができる。従来からイオン選択性電極に用いられているポリ塩化ビニル (PVC) 系有機イオン感応膜では、ISFET デバイスのゲート絶縁膜との接着性が弱く、膜はく離が起るために ISFET の寿命が短いという問題点が指摘されている¹³⁾¹⁴⁾。近年、ISFET の適用できるイオン種を拡大するために、有機膜系 ISFET の感応膜の接着性の向上の研究が精力的に行われている。

Janata らは、PVC 感応膜の上に網目状のフォトレジストで覆ったサスペンデッド・メッシュ ISFET¹⁵⁾、氏平らは、フォトレジストをマトリックス材料とした ISFET¹⁶⁾、著者らは、ウルシをマトリックス材料とし

た ISFET^{17)~21)}、日立中研²²⁾、Simon ら²³⁾、Janata ら²⁴⁾、豊田中研²⁵⁾では、保留性の優れた高分子量の可塑剤を用いた ISFET、森泉らは、エポキシ樹脂をマトリックス材料とした ISFET²⁶⁾、Harrison らは、PVC 膜を ISFET デバイスへ共有結合させた ISFET²⁷⁾、光架橋性可塑剤を用い光重合させた ISFET²⁸⁾を提案し、有機膜系 ISFET の寿命の向上を報告している。

本研究では、イオン交換体タイプのイオン感応物質として、保留性の優れた高分子量の第四級アンモニウム塩を用いたところ、長寿命の PVC 膜型硝酸/ISFET が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

硝酸イオン感応物質として、トリオクチルメチルアンモニウム硝酸塩 (TOMA-NO₃)、トリドデシルメチルアンモニウム硝酸塩 (TDMA-NO₃)、トリテトラデシルメチルアンモニウム硝酸塩 (TTMA-NO₃) を用いた。これらの第四級アンモニウム塩は対応するトリオクチルメチルアンモニウム塩化物 (和光純薬工業製)、トリドデシルメチルアンモニウム塩化物 (Polyscience Corp.)、トリテトラデシルメチルアンモニウム塩化物 (同仁化学研究所製) から常法により、対イオンを硝酸塩にイオン交換して用いた。マトリックスとなる PVC は和光純薬工業製 (重合度 1100) のものを用いた。電解質はすべて試薬特級のナトリウム塩を用いた。その他

* 工業技術院大阪工業技術試験所: 563 大阪府池田市緑丘 1-8-31

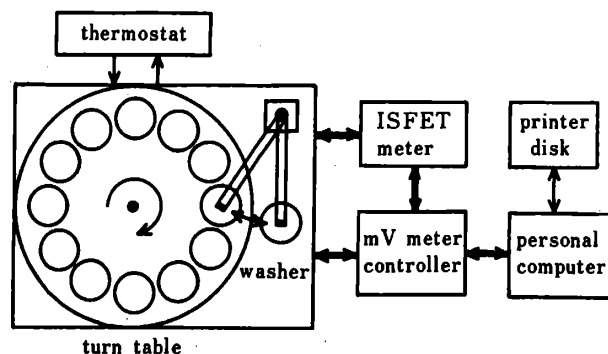


Fig. 1 Automatic measuring apparatus for ISFET

の試薬はすべて試薬特級を使用した。

2.2 PVC をマトリックスとする硝酸/ISFET の作製

イオン感応物質である第四級アンモニウム・硝酸塩 (TOMA-NO_3 , TDMA-NO_3 , TTMA-NO_3) 70 wt% と PVC 30 wt% の混合物をテトラヒドロフランに溶解させ、ISFET デバイス (新電元工業製, $0.5 \times 5.5 \times 0.2$ mm) のゲート絶縁膜上にディップコーティングし、一昼夜風乾させて、硝酸/ISFET を作製した。

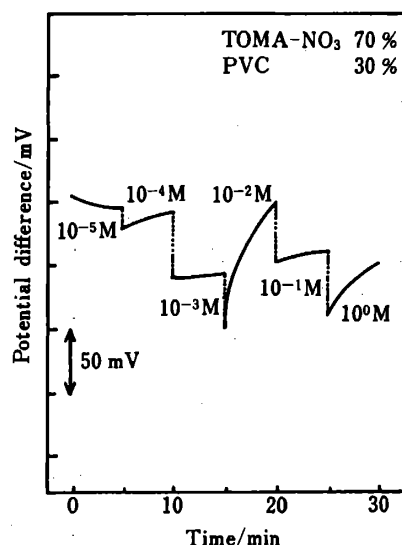
2.3 硝酸/ISFET の測定

作製した硝酸/ISFET の測定には、比較電極として銀塩化銀ダブルジャンクション電極 (DKK-4083 型; 電気化学計器製) を用い、暗所にてソース・ドレイン間電圧 ($V_{DS}=5$ V) 及びソース・ドレイン間電流 ($I_{DS}=250$ μA) を一定に保つソース・フォロワー回路 (ISFET/mV メーター P-1; 新電元工業製), mV メーター (HM-60 S; 東亜電波工業製), ターンテーブル (TTT-1, 東亜電波工業製), 8 ビットパーソナルコンピュータ (PC-8801; 日本電気製), 5 インチフロッピーディスクユニット (PC-80 S 31; 日本電気製), プロッタプリンター (PC-8826; 日本電気製) 及び精密恒温槽 ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, BH-51; ヤマト科学製) から成る Fig. 1 に示す全自動計測データ処理システムにより、5 分後の出力電位で応答特性を評価した。

3 結果と考察

3.1 TOMA-NO_3 を用いた硝酸/ISFET のセンサー特性

硝酸イオン感応物質として、従来からイオン選択性電極で広く使用されている TOMA-NO_3 を用いた硝酸/

Fig. 2 Typical potential response of nitrate ISFET with TOMA-NO_3

ISFET の電位応答の経時変化を Fig. 2 に示す。作製した硝酸/ISFET は瞬間的にネルンスト応答を示すが、ドリフトが激しく安定した電位は得られず、ディップコートした PVC 感応膜がデバイスからはく離した。これは PVC 感応膜のデバイスのゲート絶縁膜との接着性の弱さによるものと考えられる。

3.2 TDMA-NO_3 を用いた硝酸/ISFET のセンサー特性

硝酸イオン感応物質として新規な TDMA-NO_3 を用いた硝酸/ISFET の電位応答は、数秒程度の応答速度で、ドリフトも少なく安定した電位が得られた。 TOMA-NO_3 を用いた硝酸/ISFET に比べ安定したセンサー応答が得られたのは、イオン感応膜の 70 wt% を占めるイオン感応物質である TDMA-NO_3 の分子量がかなり大きくなっているためにイオン感応膜の保留性が高くなり、感応膜のデバイスへの接着性が向上したことによると考えられる。

作製した硝酸/ISFET の検量線を Fig. 3 に示す。直線応答活量範囲は $10^{-4.5}$ M から 10^0 M であり、硝酸イオン活量の 10 倍変化に対して 55 mV の感度であった。この ISFET の選択性について混合溶液法により塩化物イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、ヨウ化物イオン及び過塩素酸イオンについて調べた。Fig. 3 に 0.5 M の塩化物イオン及び硫酸イオンを共存させたときの硝酸イオンに対する電位応答を示した。常法により得られた

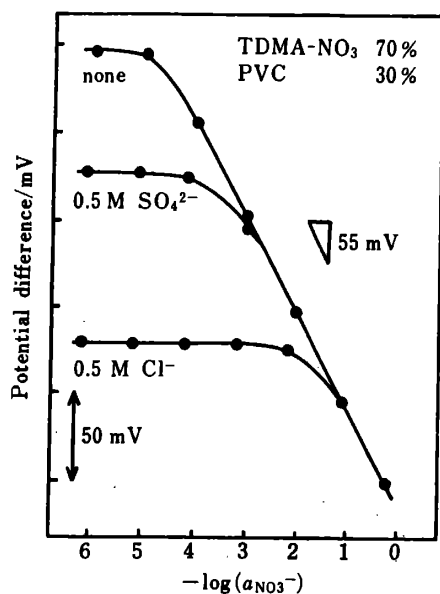


Fig. 3 Potential response of nitrate ISFET with TDMA-NO₃ in coexisting ion

Table 1 Selectivity coefficients of nitrate PVC/IS-FETs

Ion	TDMA-NO ₃	TTMA-NO ₃
Cl ⁻	10 ^{-1.2}	10 ^{-1.1}
NO ₂ ⁻	10 ^{-0.7}	10 ^{-0.5}
SO ₄ ²⁻	10 ^{-2.8}	10 ^{-2.8}
I ⁻	10 ^{0.2}	10 ^{0.4}
ClO ₄ ⁻	10 ^{0.3}	10 ^{0.5}

選択係数を Table 1 にまとめた。

3.3 TTMA-NO₃ を用いた硝酸/ISFET のセンサー特性

TDMA-NO₃ よりも更に分子量が大きく、脂溶性の高い、硝酸イオン感応物質として新規な TTMA-NO₃ を用いた硝酸/ISFET の電位応答は、数秒程度の応答速度でドリフトも少なく安定した電位が得られた。TDMA-NO₃ を用いた硝酸/ISFET と同様に安定したセンサー応答が得られたのは、TDMA-NO₃ と同様にイオン感応膜の保留性が高くなり、感応膜のデバイスへの接着性が向上したことによると考えられる。硝酸/ISFET の検量線を Fig. 4 に示す。直線応答範囲は 10⁻⁵ M から 10⁰ M であり、56 mV の感度であった。TDMA-NO₃ を用いた硝酸/ISFET に比べて低濃度領域側での直線性の向上が得られたのは、TTMA-NO₃ が

TDMA-NO₃ に比べ、イオン感応物質の脂溶性が高いためにイオン感応膜から試料溶液へのイオン感応物質の溶出が抑えられたことによると考えられる²⁹⁾。

Fig. 4 に示した 0.5 M の塩化物イオン及び硫酸イオンを共存させたときの硝酸イオンに対する電位応答などから得られた選択係数を Table 1 にまとめた。得られた硝酸/ISFET の選択性は、TDMA-NO₃ 及び TTMA-NO₃ を用いたときも同様な結果が得られ、選択性はホーフ・マイスター系列に従い、典型的なイオン交換型のイオン感応物質を用いたときの特徴を示した。

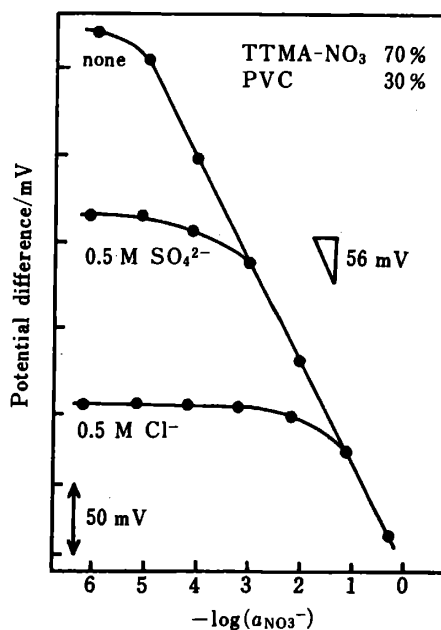


Fig. 4 Potential response of nitrate ISFET with TTMA-NO₃ in coexisting ion

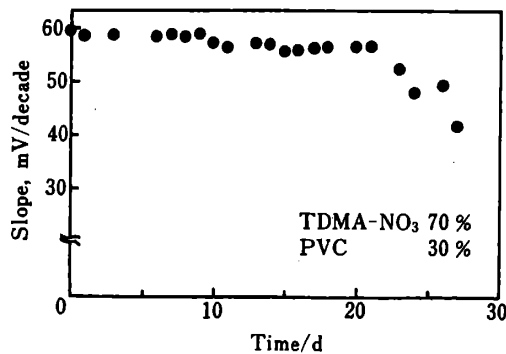


Fig. 5 Long-term stability of nitrate ISFET with TDMA-NO₃

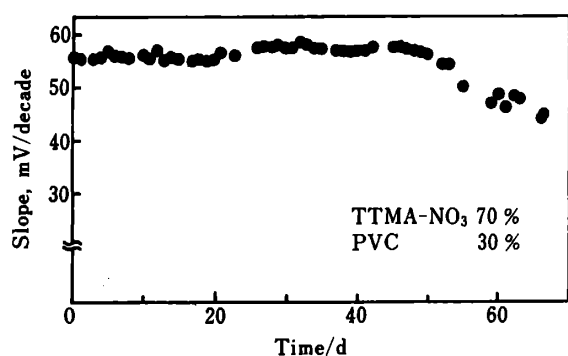


Fig. 6 Long-term stability of nitrate ISFET with TTMA- NO_3

3・4 TDMA- NO_3 , TTMA- NO_3 を用いた硝酸/ISFET の耐久性

試作した TDMA- NO_3 , TTMA- NO_3 を用いた硝酸/ISFET の耐久性の検討を行った結果を, それぞれ Fig. 5 及び 6 に示す. TDMA- NO_3 を用いた硝酸/ISFET では 3 週間程度, TTMA- NO_3 を用いたときは 7 週間程度であり, イオン感応膜の保留性に対応しているものと考えられ, PVC 膜型硝酸/ISFET の長寿命化を行うことができた.

終わりに, 本研究に関して議論していただいた東京大学工学部氏平祐輔教授, 並びに宇部工業高等専門学校日色和夫教授に感謝します.

文 献

- 1) P. Bergveld: *IEEE Trans. on BME*, **BME-17**, 70 (1970).
- 2) T. Matsuo, K. D. Wise: *IEEE Trans. on BME*, **BME-21**, 485 (1974).
- 3) 松尾正之: 表面科学, **5**, 273 (1984).
- 4) J. Janata, R. J. Huber: "Solid State Chemical Sensors", (1985), (Academic Press, Orlando).
- 5) 氏平祐輔: 分析化学, **35**, 65 (1986).
- 6) Proc. 4th Int. Conf. on Solid-State Sens. and Actuators, Tokyo (1987).
- 7) P. Bergveld, A. Sibbald: "Analytical and Bio-medical Applications of Ion-Selective Field Effect Transistors", (1988), (Elsevier Sci. Pub., Amsterdam).
- 8) 日色和夫, 脇田慎一: ぶんせき, **1987**, 801.
- 9) 中村通宏, 矢野 誠: 医器学, **55**, 15 (1985).
- 10) 勝部昭明: 計装, **27**, 40 (1984).
- 11) 脇田慎一, 山根昌隆, 川原昭宣, 東 国茂, 日色和夫: 日本化学会第 57 秋季年会講演予稿集 II, p. 886 (1988).
- 12) 脇田慎一, 山根昌隆, 川原昭宣, 高須賀さほり, 東 国茂, 日色和夫: 第 23 回水質汚濁学会講演集, p. 107 (1989).
- 13) U. Oesch, S. Caras, J. Janata: *Anal. Chem.*, **53**,

1983 (1981).

- 14) Yu. G. Vlasov: "ion-selective electrodes, 4", Edited by E. Pungor, p. 245 (1985), (Elsevier Sci. Pub., Amsterdam).
- 15) G. Blackburn, J. Janata: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2580 (1982).
- 16) S. Kawakami, T. Akiyama, Y. Ujihira: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **318**, 349 (1984).
- 17) S. Wakida, T. Tanaka, A. Kawahara, M. Yamane, K. Hiirō: *Analyst (London)*, **111**, 795 (1986).
- 18) S. Wakida, M. Yamane, K. Hiirō, T. Kihara, Y. Ujihira, T. Sugano: *Anal. Sci.*, **4**, 501 (1988).
- 19) S. Wakida, M. Yamane, K. Hiirō: *Talanta*, **35**, 326 (1988).
- 20) S. Wakida, M. Yamane, K. Hiirō: *Sens. Materials*, **1**, 107 (1988).
- 21) S. Wakida, M. Yamane, K. Hiirō: *Sens. Actuators*, **18**, 283 (1989).
- 22) 塚田啓二, 宮原裕二, 宮城宏行, W. Simon: 第 5 回化学センサ研究発表会講演要旨集, p. 1 (1986).
- 23) U. Oesch, A. Xu, Z. Brzózka, G. Suter, W. Simon: *Chimia*, **40**, 351 (1986).
- 24) K. Bezegh, A. Bezegh, J. Janata, U. Oesch, A. Xu, W. Simon: *Anal. Chem.*, **59**, 2846 (1987).
- 25) 田中敏行, 伊藤 忠, 稲垣 大, 五十嵐伊勢美: 第 7 回化学センサ研究発表会講演要旨集, p. 65 (1988).
- 26) U. Teravaninthorn, T. Moriizumi: Proc. 4th Int. Conf. on Solid-State Sens. Actuators, p. 764, Tokyo, (1987).
- 27) D. J. Harrison, L. L. Cunningham, X. Li, A. Teclemariam, P. Permann: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2473 (1988).
- 28) D. J. Harrison, A. Teclemariam, L. L. Cunningham: *Anal. Chem.*, **61**, 246 (1989).
- 29) 石橋信彦, 小原人司, 上村信行: 分析化学, **21**, 1072 (1972).

☆

Durable poly(vinyl chloride) matrix ion-selective field effect transistors for nitrate ions. Shin-ichi WAKIDA, Masataka YAMANE, Akinori KAWAHARA, Sahori TAKASUKA and Kunishige HIGASHI (Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka 563)

A nitrate/ion-selective field effect transistor (ISFET) with a conventional ion-exchanger using trioctylmethylammonium nitrate (TOMA- NO_3) showed unstable potential response because of the poor adhesion of the ion-sensing membrane onto the Si_3N_4 insulator thin film of the ISFET device. In order to improve the adhesion onto the device, highly lipophilic nitrate ion-exchangers such as tridodecylmethylammonium nitrate (TDMA- NO_3) and tetradecylmethylammonium nitrate (TTMA- NO_3) were used. The ISFETs with nitrate-sensing membranes composed of 70 wt% the ion-

exchanger and 30 wt% PVC were prepared by dip-coating onto the gate region of the ISFET device. The nitrate/ISFETs with TDMA-NO₃ and TTMA-NO₃ showed the slope of 55 mV per decade in the range from 10^{-4.5} M to 10⁰ M and that of 56 mV in the range 10⁻⁵ M~10⁰ M, respectively. Both nitrate/ISFETs showed the response time of some seconds, stable potential responses and almost the same selectivity corresponding to "Hofmeister's series". The life-times of the ISFETs with TDMA-NO₃ and TTMA-NO₃ were about 3 and 7

weeks, respectively.

(Received May 1, 1989)

Keyword phrases

nitrate ion-selective field effect transistors; durable poly-(vinyl chloride) ion-selective field effect transistors; lipophilic nitrate ion-exchangers.