

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04519

研究課題名(和文) 土壌のイオン種制御にむけた長期連続計測のための妨害イオン抑制型pHセンサの実現

研究課題名(英文) Realization of a disturbance ion-suppressed pH sensor for long-term continuous measurement to control ionic species in soil

研究代表者

二川 雅登 (Futagawa, Masato)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：90607871

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水素イオン吸着機構に影響を与えず効率よく妨害イオン抑制用電圧を印可できる、ストライプゲート電極を付加した新たな半導体型pHセンサの製作を実施した。初年度は、Poly-Si材料で新構造のストライプゲート電極を形成し、pHセンサを完成させた。2年目は、製作したセンサの最適動作条件を求め、マイコンを用いた計測の自動化を実施した。最終年度は、製作した回路を使った連続計測を行い、酸性、中性およびアルカリ性のいずれの溶液においても同様なドリフト抑制効果を得られることを確認した。従来センサと比較してドリフト量を0.013倍に抑制でき、連続計測時間を104.5倍に延長することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

pHセンサ感応膜のドリフト現象は1970年代より問題点として挙げられており、主に膜質の改善や算術的補正方式がおこなわれてきたが、完全なドリフトの排除には至っていなかった。本研究は、ドリフト現象を電気的に抑制することは世界初の技術であり、Ta2O5やAl2O3などの半導体製造プロセスとしては特殊な材料を使わなくても実施可能な高い独創性と他に類を見ない有意性を要する。本技術は、pHセンサはもとより、有機感応膜を使用する硝酸イオンやカリウムイオンなどにも応用できる技術であり、提案デバイスの活用幅はとて広いといえる。

研究成果の概要(英文)：A new semiconductor type pH sensor with a stripe gate electrode was fabricated. The sensor could prevent interfering ions by apply a voltage. In the first year, a new structure with stripe gate electrodes was fabricated using Poly-Si material. In the second year, the optimal operating conditions for the fabricated sensors were obtained. And, automation of measurements was performed using a microcomputer. In the final year, continuous measurements were performed using the circuits. We confirmed that similar drift suppression could be achieved in acidic, neutral and alkaline solutions. The proposed sensor was able to suppress the amount of drift by a factor of 0.013 and extend the continuous measurement time by a factor of 104.5 compared to the conventional sensor.

研究分野：センサ工学

キーワード：pH 長期計測 土壌直接計測 ドリフト抑制 半導体製造プロセス ストライプゲート電極

### 1. 研究開始当初の背景

内溶液の充填が不要、堅牢で液絡の詰まりが無い等の利点があるイオン感応性電界効果型トランジスタ (ISFET) を基盤とする半導体型 pH センサは、土壌から抽出した溶液サンプルを計測したり茎などに突き刺して植物が吸収した内容液を直接計測するなど様々な用途で使用されている。しかしながら、半導体型 pH センサは、時間と共に水素イオンを検出する膜の電位が一定方向 (主にマイナス電位) に変動するドリフト現象が発生し、連続かつ長期間の計測は不向きであった。この課題を克服するため、他のグループの研究では、感応膜材料を  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜から  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>(1)</sup> や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などに変更する手法や、ドリフト量の違う 2 種類の材料を用いてその差を求めドリフト変動分をキャンセルする方法<sup>(2)</sup>などが提案されてきた。しかし、完全なドリフトの抑制には至っておらず、問題解決には至っていない。これらの研究事例は現象だけを捉え改善を目指したものであり、完全な対策が困難であると推測される。他の研究で、絶縁膜である感応膜の実効的な厚さがドリフトの進行と共に減少する報告<sup>(3)</sup>に着想を得て、水の  $\text{OH}^-$ などのイオンが感応膜中へ浸潤し可動イオンのように振る舞うのではないかと考えた。そこで、ドリフトを電界によって抑制する新たなセンサ構造を提案した。

### 2. 研究の目的

これまでの ISFET センサにストライプゲート電極を付加した新たな半導体型 pH センサの製作を実施する。これは、水素イオン吸着機構に影響を与えず効率よく妨害イオン抑制用電圧を印可できるものである。また、ドリフト現象を電圧・電流で抑制することは世界初の技術であり、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの半導体製造プロセスとしては特殊な材料を使わなくても実施可能な高い独創性と他に類を見ない有意性を要する。

### 3. 研究の方法

従来の ISFET センサはソースとドレイン電極の間に pH 感応膜とゲート酸化膜を配置してい

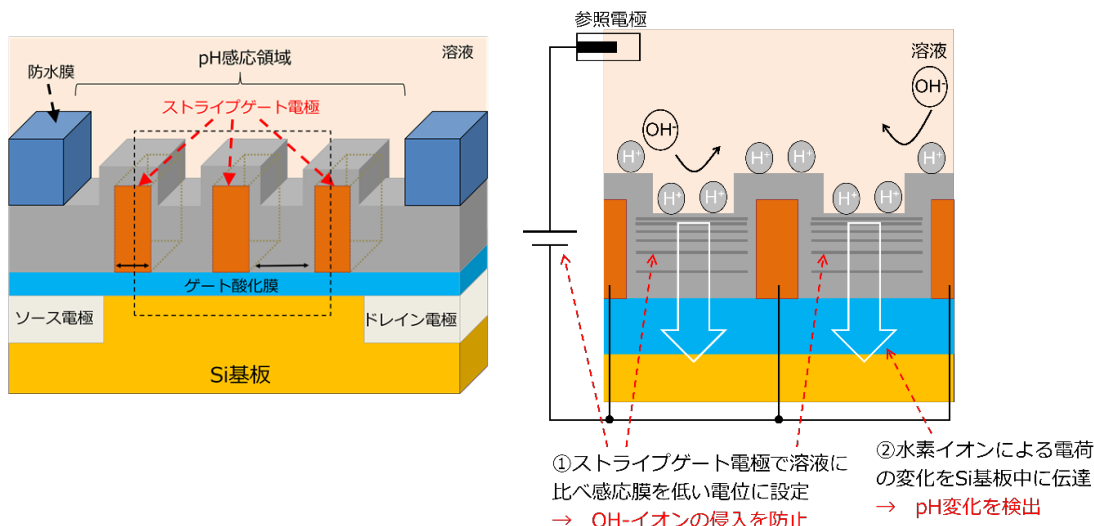


図 1 提案センサ断面イメージ図

図 2 提案センサ動作メカニズム

る。この構造を基にして、pH 感応膜とゲート酸化膜の間にストライプゲート構造の電極を形成する。提案センサの断面イメージ図を図 1 に示す。pH 感応膜が溶液と接触する部分となり、溶液-pH 感応膜界面に水素イオンが特異吸着するメカニズムとなる。このとき、陽イオンである水素イオンの影響で陰イオン（例えば OH<sup>-</sup> など）が pH 感応膜中に浸潤した場合、ドリフトとなって膜電位が変動してしまう。そこで、図 2 に示すメカニズムで陰イオンの浸潤を抑制すると同時に、水素イオン量の変化を検出する方法を取ることとした。本研究では、センサの製作とゲート電極など各部の計測条件の確立、ドリフト抑制効果検証を実施した。

#### 4. 研究成果

提案構造を CMOS 半導体製造プロセスに準じた方法で製作した。完成したチップの写真を図 3 に示す。ストライプゲート型 pH センサと共に、これまでの研究成果である温度センサ、EC センサも集積化したマルチモジュールセンサとしている。

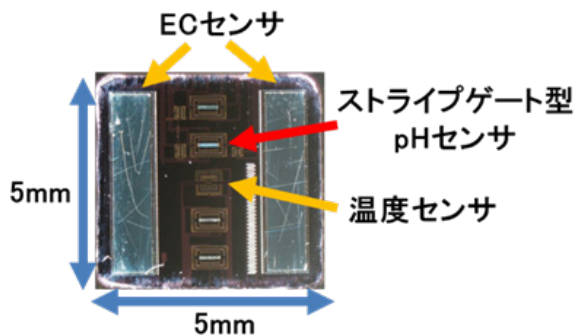


図 3 製作したセンサチップ写真

このセンサを用い、最適動作条件で駆動させた時の計測結果を図 4 にしめす。比較として、従来 ISFET センサの結果も記載している。同一溶液を計測しているにもかかわらず、従来のセンサは、時間と共に膜電位が減少している様子が観察された。それと比較し、提案センサ（計測データ）は時間が経過しても膜電位の低下がみられず、ドリフトの発生を抑制できたことが確認できた。なお、センサ出力に対し外部からのノイズの混入が観測され、信号の揺らぎが発生していたため、長期変動のみを観察することを目的とし移動平均を行った結果を提案センサ（移動平均処理済み）として併記している。これにより、長期間の安定計測の確認がとれた。

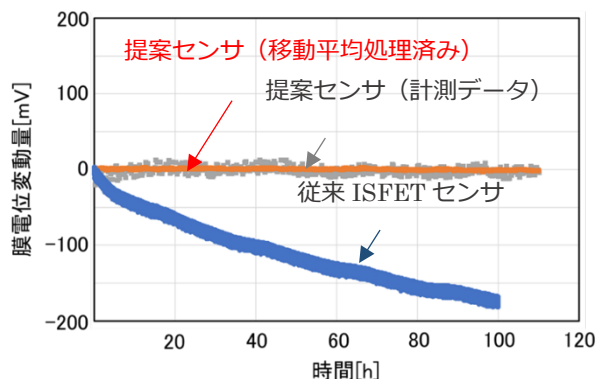


図 4 膜電位変動量の比較

ドリフト抑制に目途が立ったが、外乱ノイズの影響が大きく問題となったため、センサ出力端子の直近にオペアンプを用いた増幅回路を接続した。これにより、信号レベルに対するノイズレベルの比である SN 比を向上させることができた。この回路とセンサを用いて酸性、アルカリ、中性の溶液でドリフト変動量の詳細な評価を行った。その結果を図 5 に示す。酸性からアルカリまで幅広い

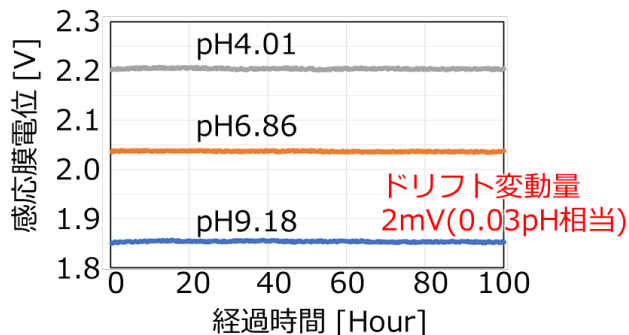


図 5 3 種類の溶液を用いたドリフト抑制効果検証結果

pH でドリフトを抑制でき、pH 変化に感応膜電位が変化していることが確認できた。これにより、ドリフトを抑制しつつ pH 計測を行う、提案したセンサシステムの実現を達成した。

本研究は、ドリフト現象を電氣的に抑制するで世界初の技術である。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの半導体製造プロセスとしては特殊な材料を使わなくても実施でき、pH センサの実用化に向けた革新的技術と言える。また本技術は、pH センサはもとより、有機感応膜を使用する硝酸イオンやカリウムイオンなどにも応用できる技術であり、提案デバイスの活用幅はとても広いといえる。

<引用文献>

- (1) A. S. Poghossian, Sensors and actuators. B: Chemical, 7(1-3), 167-170, 1992.
- (2) C-S Lai, C-E Lue, C-M Yang, M. Dawgul, D. G. Pijanowska, Sensors, 9, 2076-2087, 2009.
- (3) S.Jamasb, S.Collins, R.L.Smith, Sensors and Actuators B, 49, 146-155, 1998.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 齋藤 俊介, 秋山 真太郎, 谷村 圭一, 大多 哲史, 平野 陽豊, 二川 雅登
2. 発表標題 pH連続長期計測にむけた非計測時のドリフト抑制システムの開発
3. 学会等名 第38回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤俊介, 谷村圭一, 上村溪介, 大多哲史, 平野陽豊, 二川雅登
2. 発表標題 ストライプゲート型pHセンサのpH値の違いによるドリフト抑制効果の検証
3. 学会等名 令和2年度電気学会E部門総合研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 二川雅登
2. 発表標題 オンサイトモニタリングを目指した多機能型水分量センサの開発
3. 学会等名 高温プロセス部会 / 計測・制御・システム工学部会シンポジウム、日本鉄鋼協会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 二川雅登
2. 発表標題 水センシングに向けた半導体型マルチモーダルセンサの開発と農業・防災分野での実証研究
3. 学会等名 水の先進理工学第183委員会, 日本学術振興会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 イオン濃度計測装置	発明者 二川雅登	権利者 静岡大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-176467	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 イオン濃度計測装置（米国出願）	発明者 二川雅登	権利者 静岡大学
産業財産権の種類、番号 特許、17/058886	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

二川研究室 <a href="https://wpp.shizuoka.ac.jp/futagawa/">https://wpp.shizuoka.ac.jp/futagawa/</a> 二川研究室 <a href="https://wpp.shizuoka.ac.jp/futagawa/">https://wpp.shizuoka.ac.jp/futagawa/</a>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------