

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656545

研究課題名(和文) 海洋における長期連続モニタリング用半導体式高精度 pH 電極の開発研究

研究課題名(英文) Development of supersensitive ISFET-pH electrode for oceanographic long-term observation

研究代表者

下島 公紀 (SHITASHIMA, Kiminori)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：70371490

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000 円

研究成果の概要(和文)：高圧で温度変化の大きい海洋環境で pH を高精度に連続計測するための新たな pH 電極を開発した。pH 電極であるイオン感応式電界効果型トランジスタ(ISFET)について、安定性に影響を及ぼす電流リークの防止を考慮した構造を検討し、九州工業大学マイクロ化総合技術センターにおいて、ISFET-pH 電極ウェハーを作成した。完成した pH 電極を評価した結果、非常に良好な性能を示した。

研究成果の概要(英文)：I developed new supersensitive pH electrode for oceanographic continuous measurement. I investigated the structure of an ion-sensitive field-effect transistor (ISFET) as the pH electrode in order to avoid leak of current that affect stability of the pH electrode. A wafer of ISFET-pH electrode was fabricated at Kyushu Institute of Technology. The ISFET-pH electrode demonstrated excellent performance.

研究分野：海洋地球化学

キーワード：ISFET-pH 電極 海洋化学センサ 現場連続計測 海底熱水活動 海洋酸性化 CCS ナチュラルアナログ

### 1. 研究開始当初の背景

第2回地球観測サミットで合意された地球観測10年実施計画の枠組み文章のうち、日本が果たすべき達成目標の一つである「地球温暖化・炭素循環変化への対応」を実施するためには、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の大気から海洋への吸収量を定量的に評価し、全球的な分布を明らかにする必要がある。

このため、CO<sub>2</sub>関連物質(特に水素イオン濃度(pH)や二酸化炭素分圧(pCO<sub>2</sub>)の長期モニタリングや観測が可能なpHセンサやpCO<sub>2</sub>センサが求められていたが、従来のガラス製電極では十分な精度や応答速度を得ることができなかった。一方、イオン感応式電界効果型トランジスタ(ISFET)-pH電極は主に医療分野への応用を目指して開発されたデバイスであり、高精度で応答速度が速いという特徴を有している。しかし、市販品として入手できるISFET-pH電極(国内外を含め、2~3社)の電気的特性や温度特性が実際の海洋での使用に適しているとは言い難い。海洋表面から水深6000m程度の海洋では、温度範囲は35℃から1℃、圧力範囲も0~60MPaである。このような過酷な使用条件下で確実に作動させるためには、海洋での現場計測に特化した専用のISFET-pH電極を新たに開発する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、大気中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)濃度の増加に関連した温暖化の影響および抑制に関わる、海洋中のCO<sub>2</sub>関連物質(pHやpCO<sub>2</sub>)の長期現場モニタリング・観測の実施およびデータ取得のため、長期間にわたって高安定性・高精度の海洋観測専用ISFET-pH電極ウェハを新規に開発することを目的とする。この電極を用いたpH/pCO<sub>2</sub>センサの実用化を図って世界に広く普及させ、海洋における温暖化に伴う種々の環境影響および環境変動に関する高品質の定量的な観測データの取得や、わが国が推進する全地球観測システム(GEOSS)での展開を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、ステップ1として長期安定性のためのISFET構造を検討する。ステップ2として高精度可のための水素イオン感応修飾金属膜を検討する。ステップ3としてこれまでの検討結果を基にISFET-pH電極ウェハの設計を行い、ステップ4としてISFET-pH電極ウェハを作成する。最後に、ステップ5として開発したISFET-pH電極の現場性能試験を種々の海域で実施し、その性能を評価する。

### 4. 研究成果

(1) ISFET-pH電極の長期安定性の問題点として、計測時に極めて僅かな電流のリークが発生することが原因の一つであることが

わかってきた。ISFET-pH電極ウェハの設計に先立ち、電流リークを発生させないISFET構造の検討を行った。電流リーク問題の解決案としては、ISFET構造をツインウェル構造にすることや保護膜を多段積みにすることが考えられる。図1に、本研究で検討した電流リーク防止を考慮した3種類のISFET構造の断面の模式図を示す。

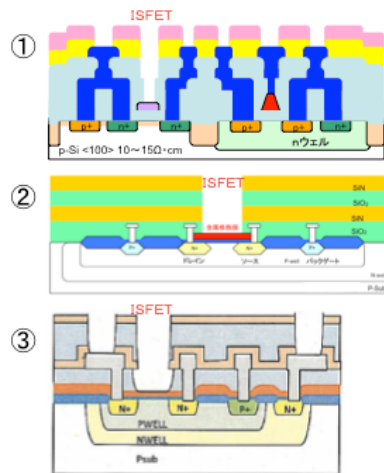


図1 電流リーク防止を考慮したISFET構造の断面図

(2) 国内外においてISFETウェハの新規作成の可能性を検討した。

- ① 株式会社製作所製のISFET-pH電極を用いて海洋での作動試験を実施した結果、現状の電極構造では海洋での使用は困難であることが判明した。電極構造の変更には、現在の製作ラインを変更する必要があるが、現時点では製作ラインの変更予定は無いとのことであった。
- ② 検討したISFET構造を基に、国内のメーカーにISFETウェハ作成を問い合わせた。しかし、国内では半導体産業低迷により小規模のウェハ作成が不可能であった。また、国内メーカーが所有する海外の工場では、新規作成に数千万円前後の費用が必要であることが判明した。
- ③ スイス ヌシャテル大学を訪問してISFETウェハの新規作成について打ち合わせた。ヌシャテル大学では、大学のスピノフ企業であるMICROSENSでISFETウェハを作成・販売している。当方で検討したISFET-pH電極のマスクデザインを元にISFETウェハを新規作成する場合、費用は8,000CHF(約930万円)であった。ヌシャテル大学の研究者から、MICROSENSで作成した4種類(感応修飾金属膜が酸化タンタル2種、アルミナ、酸化ハフニウム)のISFET-pH電極を、研究協力の一環として供給してもらい、作動試験を実施した。作動試験の結果、アルミナがもっとも良い性能を示したが、温度変化に対する特性変化が大きかった(図2)。

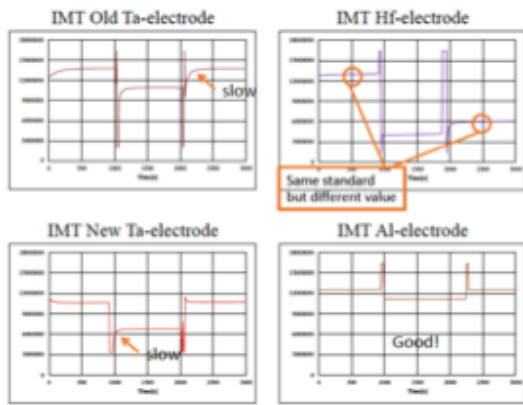


図2 IMT の ISFET-pH 電極の作動試験結果

- ④ 国内外のメーカーでは、小規模のウェハ作成が不可能であり、作成できたとしても高額であることが判明したため、ISFET ウェハが作成可能な研究機関を精査したところ、九州工業大学マイクロ化総合技術センターの研究者が、深海等の極限環境下（低温・高圧）での ISFET 特性変化に興味があり、設備を使用して作成が可能であることが分かった。しかし、SFET ウェハの作成においては、専属の ISFET ウェハ作成技師を確保し、完成までには少なくとも 1 年近くが必要であった。このため、事業期間延長を申請して平成 26 年度末の完成を目指すこととした。

(3) 九州工業大学マイクロ化総合技術センター (KIT-CMS) において、ISFET-pH 電極ウェハを作成し、その性能を評価した。

- ① KIT-CMS での ISFET ウェハの作成においては、専属の ISFET ウェハ作成技師が必要であるため、作成および性能評価を業務委託した。ISFET 構造設計については、本研究代表者、KIT-CMS の研究者、担当業者とで打合せを行い、pH 計測用の FET、温度測定用のダイオードに加え、故障箇所の判別用に P-W 端子、SUB 端子を設ける構造とした (図 3)。なお、KIT-CMS で作成する ISFET-pH 電極の感応修飾金属膜は、既開発の ISFET-pH 電極で実績のある窒化ケイ素とした。

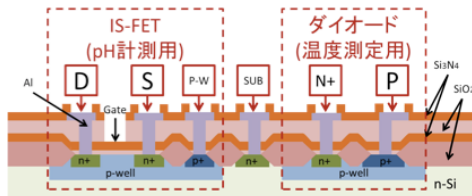


図3 KIT-CMS で設計した ISFET 構造の断面図

- ② 設計した ISFET 構造を基に KIT-CMS の半導体製造装置を用いて ISFET ウェハを作成し、ウェハから単体の ISFET 電極を切り出し、単体の ISFET 電極について、半導体デバイス・アナライザー (図 4)

を用いてダイオードの特性(1)~(4)および空気中における FET の Drain-Source 端子間の絶縁性(5)を確認した (図 5)。

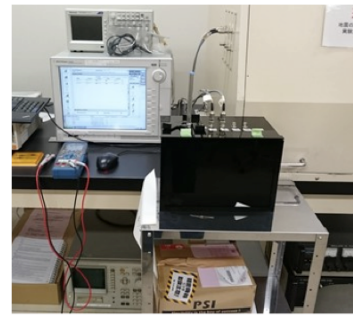


図4 半導体デバイス・アナライザー

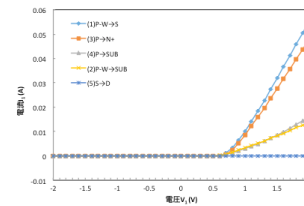


図5 pn 接合部分測定結果

- ③ KIT-CMS で作成した ISFET-pH 電極を性能評価用の基板に実装 (図 6) し、Ag/AgCl ガラス製参照電極および、塩化物イオン選択製参照電極 (Cl-ISE: 海洋で使用する参照電極) を用いて性能評価を行い、良好な結果を得た (図 7)。



図6 ISFET センサを実装した基板

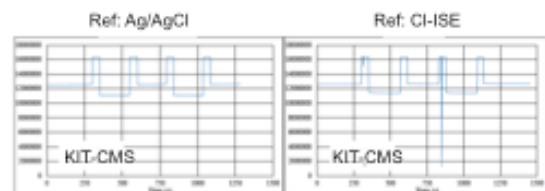


図7 2種類の参照電極による作動試験結果

- (4) これらの結果から、KIT-CMS において ISFET-pH 電極を作成することが可能であることが分かった。今回作成した ISFET-pH 電極には、故障箇所の判別用の端子を設けているため、実機版ではこれらの端子を排除して小型化するなどの改良が必要である。しかし、国内外において、海洋環境（高圧で温度変化が大きい）で使用できる「海洋観測

に特化した ISFET-pH 電極」は、これまでに開発されておらず、完成すれば、地球環境問題に対応した次世代現場計測技術を構築することが可能となる。

我が国における海洋観測技術分野の問題点は、観測のための機器開発がほとんど行われていないことにある。観測機器については外国製の市販品を使用するケースが多く、このような機器に対して最先端の技術を取り入れようとする考え方が一般的ではないのが現状である。こうした現状を打破し、我が国の得意分野であるエレクトロニクス技術を活用した国際レベルで活用できる次世代現場計測技術を構築するための先駆けとした。

今後の展望として、完成した ISFET-pH 電極を適用した pH/pCO<sub>2</sub> センサを種々のプラットフォームに搭載して包括的な長期モニタリングや観測を実施する。適用先としては、海洋酸性化の長期モニタリングやナチュラルアナログ（天然類似現象を対象とした実験）、海洋中の CO<sub>2</sub> 変動のモニタリング、海洋メソコスム実験におけるモニタリング、CO<sub>2</sub> の海中・貯留技術（CCS）に伴う海底からの貯留 CO<sub>2</sub> 漏洩のモニタリングや検知などである。すなわち、pH/pCO<sub>2</sub> センサを用いて海洋における CO<sub>2</sub> の広範囲かつ長期間にわたるデータを体系的に収集することによって、人為起源の CO<sub>2</sub> による地球温暖化や海洋酸性化に対して、海洋の果たす役割やその吸収メカニズムの解明、海洋生物や海洋表層の生態系への影響の解明に貢献するとともに、地球温暖化防止対策などの政策や IPCC に対して情報を提供することが期待される。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

(1) K. Shitashima, Y. Maeda and A. Sakamoto: Detection and monitoring of leaked CO<sub>2</sub> through sediment, water column and atmosphere in sub-seabed CCS experiment. International Journal of Greenhouse Gas Control, 査読有, in Press, (2015).

DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.12.011

(2) D. Atamanchuk, A. Tengberg, D. Aleynik, P. Fietzek, K. Shitashima, A. Lichtschlag, P.O.J. Hall and H. Stahl: Detection of CO<sub>2</sub> leakage from a simulated sub-seabed storage site using three different types of pCO<sub>2</sub> sensors. International Journal of Greenhouse Gas Control, 査読有, in Press, (2015).

DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.10.021

(3) J.C. Blackford, H. Stahl, J.M. Bull, K. Shitashima, 他 15 名 ⑨ 番目: Detection and impacts of leakage from sub-seafloor Carbon Dioxide Storage. Nature Climate Change, 4, 査読有, 1011-1016, (2014).

DOI: 10.1038/nclimate2381

(4) K. Shitashima, Y. Maeda, T. Ohsumi: Strategies for detection and monitoring of CO<sub>2</sub> leakage in sub-seabed CCS. Energy Procedia, 査読無, 37, 4283-4290 (2013).

DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.331

(5) K. Shitashima, Y. Maeda, and T. Ohsumi: Development of detection and monitoring techniques of CO<sub>2</sub> leakage from seafloor in sub-seabed CO<sub>2</sub> storage. Applied Geochemistry, 査読有, 30, 114-124, (2013).

DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.08.001

〔学会発表〕（計 8 件）

① 下島公紀: 海洋グライダーによる pH/pCO<sub>2</sub> の連続観測の試み、2014 年度日本地球化学会年会、2014 年 9 月 18 日、富山大学

② 下島公紀: 海底熱水鉱床探査への化学センサの適用、2014 年度日本地球化学会年会 2014 年 9 月 18 日、富山大学

③ K. Shitashima: Development of detection and monitoring techniques of CO<sub>2</sub> leakage from seafloor in sub-seabed CO<sub>2</sub> storage. 1<sup>st</sup> ECM, 9 July 2014, Aberdeen, UK

④ K. Shitashima: Monitoring of leaked CO<sub>2</sub> through sediment, water column and atmosphere in sub-seabed CCS experiment, AGU 2013 fall meeting, 11 Dec. 2013, San Francisco, USA

⑤ 下島公紀: 北海 Sleipner サイトにおける CO<sub>2</sub> 漏洩観測、2013 年度日本地球化学会年会、2013 年 9 月 13 日、筑波大学

⑥ 下島公紀: 小型 pH/pCO<sub>2</sub> センサの海洋グライダーへの搭載、2013 年日本海洋学会秋季大会、2013 年 9 月 19 日、北海道大学

⑦ 下島公紀: 海底下 CCS における CO<sub>2</sub> 漏洩モニタリング、2012 年度日本地球化学会年会、2012 年 9 月 12 日、九州大学

⑧ 下島公紀: 海洋酸性化問題のナチュラルアナログ、2012 年日本海洋学会春季大会、2012 年 3 月 27 日、筑波大学

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：

権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

下島 公紀 (SHITASHIMA Kiminori)  
九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授  
研究者番号：70371490

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：