

# イオン感応性電界効果トランジスタを用いた 現場型 pH センサの温度圧力特性

Characterization of an ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) -based in situ pH sensor

藤井輝夫\*・ピーター ファンデルワル\*\*・許正憲\*\*\*・下島公紀\*\*\*\*・ニコ デロイ\*\*

Teruo FUJII, Peter VAN DEL WAL, Masanori KYO, Kiminori SHITASHIMA and Nico DE ROOIJ

## 1. はじめに

海水の pH を時空間的に連続して計測することは、例えば熱水活動に代表されるような深海環境の変動の手がかりを得る上で重要な観測手法の1つである<sup>1)</sup>。また、近年地球温暖化への対応策として検討されつつある二酸化炭素の海洋隔離にあたって、海水中における二酸化炭素プルームの広がり具合を把握する必要から、3次元空間において連続的に pH を計測することが求められている<sup>2)</sup>。従来、実験室内での pH 計測にはガラス電極による方法が用いられてきたが、近年では、イオン感応性電界効果トランジスタ (Ion Sensitive Field Effect Transistor: ISFET) を採用した固体素子型の pH センサも、取り扱いが手軽であることから広く使われるようになった<sup>3)</sup>。ISFET を用いた固体素子型の pH センサは、従来のガラス電極型のものに比べ、構造が堅牢で応答も比較的早いことなど、深海観測に適した特徴を持つ。下島らはこの点に早期から着目し、1996 年頃より、ISFET を深海用現場型 pH センサに応用する研究を進めてきており、すでに実海域で深海熱水地帯の計測を

行うなどの実績も上げている<sup>4)</sup>。しかしながら、より精度の高い pH の現場計測を追求する中で、ISFET そのものの温度や圧力に対する応答が必ずしも十分に把握されていないことが明らかになってきた<sup>5,6)</sup>。深海の熱水地帯においては、数℃から数十℃にわたる温度変化が容易に起こりうることや、水深によっては数百気圧の高圧条件となることなどを考慮すると、精度の高い pH 計測を行うためには、こうした環境条件下に対する ISFET の応答特性を詳細に調べ、pH 出力の補正等を行う必要がある。以上の議論に基づき、筆者らのグループでは、陸上の実験室内に設置した耐圧試験システムを用い、ISFET を用いた現場型 pH センサの温度圧力特性について詳細な検討を進めている<sup>7)</sup>。本稿では、ISFET による pH 計測の原理を簡単に説明した後に、特性試験に供する pH センサプローブの製法ならびに試験システムのセットアップを紹介し、これまでに得られた試験結果について報告する。

## 2. ISFET による pH 計測

ISFET は、図 1 に示すように、いわゆる MOSFET (Metal

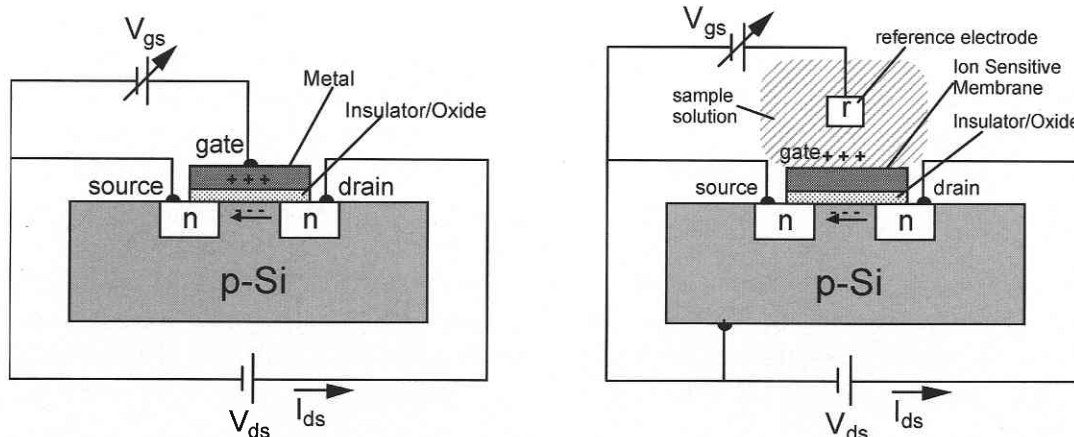


図 1 MOSFET と ISFET

\*東京大学生産技術研究所 海中工学研究センター

\*\*Institute of Microtechnology, University of Neuchatel

\*\*\*海洋研究開発機構

\*\*\*\*電力中央研究所

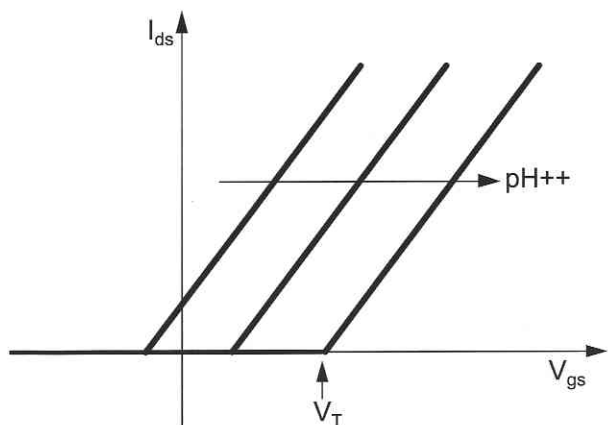


図2 ISFETのVgs-Ids特性

Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) のゲート金属膜をイオン感应性の膜に置き換えてサンプル溶液と直接接触させ、参照電極から溶液を介してゲート電位を与える構造とした半導体デバイスである<sup>8,9)</sup>。ここでは一般によく用いられる n-チャネル / p-ウェル型のデバイス構造を示している。一定の溶液条件の下で、参照電極とソース間の電位  $V_{gs}$  を変化させると図2に示すようなドレイン電流 ( $I_{ds}$ ) 特性が得られる。溶液の pH を変化させると、一般にネルンストの式で表される関係 (1) に従って溶液に対するゲート膜の電位が変化するため、これに応じて図中に示すように  $V_{gs}$  の閾値  $V_T$  もシフトする。

$$E_{gate} = \text{const} - 2.303 RT/F \cdot \text{pH} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $E_{gate}$  : バルク溶液-ゲート膜間の電気化学ポテンシャル、 $R$  : 気体定数、 $T$  : 絶対温度、 $F$  : ファラデー定数である。この pH 変化によるデバイス特性のシフトを電圧値として読み出すため、通常は  $V_{ds}$  を一定の電圧に保った上で、 $I_{ds}$  を一定とするように  $V_{gs}$  を調節するフィードバック回路を構成し、その電圧値を pH 指示値として用いる。溶液の pH に対する電圧閾値  $V_T$  の変化率は、ゲート酸化膜の材料や表面状態にも影響されることが分かっており、感度係数  $\beta$  を用いて以下のように表される<sup>10)</sup>。

$$\partial V_T / \partial \text{pH} = 2.303 RT/F \cdot (\beta / (\beta + 1)) \dots\dots\dots (2)$$

これまで  $\beta$  の値が大きく、なおかつ溶液への溶出が小さいゲート膜として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  などを用いたデバイスが提案されており、いずれも 55 mV/pH 以上の感度を実現している。(25°C の条件での理論値は、 $2.303 RT/F = 59.16 \text{ mV}$  と計算される。)

一方、ISFET の実用上問題となるのは、その使用環境条件による pH 指示値の変動である。ISFET の pH 指示値が使用温度の影響を受けることは、式 (1) の右辺に温度  $T$  が含まれていることを見ても明らかであり、この影響のみ

を考慮しても、1°C の変化あたり 0.2 mV/pH の感度変化が予想される。これに加えて、ISFET のデバイス特性そのものが温度変化の影響を受けることも知られており<sup>11)</sup>、正確な pH 計測を実現するためには pH 指示値の温度補償を行う必要がある。また、長時間にわたって計測を行う際のドリフトの問題や、光感性の問題も指摘されており、安定した動作を実現するためのイオン感应膜の材料選択とその製膜方法についても改良の余地がある<sup>12,13)</sup>。さらに、深海における pH の現場計測に ISFET を用いることを想定する場合、温度条件に加えて、数百気圧 (水深数千メートル相当) までの圧力に対する ISFET の応答特性、さらには異なる圧力下における温度特性の変化など複合的な影響等を考慮する必要があるが、こうした特性については、これまでほとんど検討が行われていない。

### 3. $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ISFET の温度特性

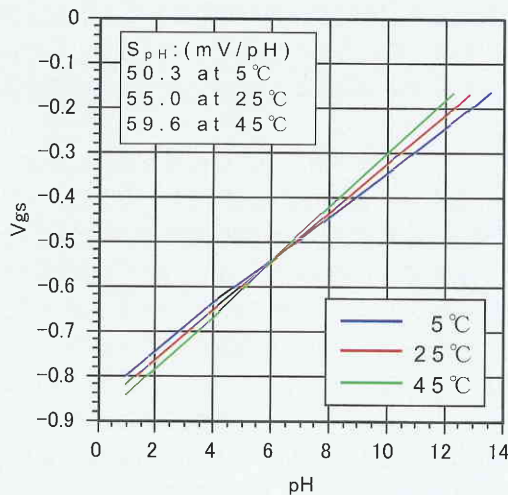
ヌシャテル大学マイクロテクノロジー研究所では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ならびに  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  をイオン感应性のゲート膜材料に用いた ISFET を製作しているが、長期計測におけるドリフト特性ならびに光感性による出力の安定性の観点から、本研究では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ゲート膜の ISFET を用いることとした。この ISFET について温度特性テストを行った結果を図3Aに示す。pH 1, 4, 7, 10, 13 の5種類の標準液について、5°C, 25°C, 45°C の3つの温度条件で計測を行い、その出力をプロットしたもので、大気圧条件下での計測であるため参照電極には一般に用いられる Ag/AgCl のガラス電極を用いている。各温度条件における pH 変化に対する出力感度  $S_{\text{pH}}$  は図中に示すとおりであり、この感度の温度に対する変化率  $r_t$  は 0.24 mV/pH/°C と計算され、前述の理論値に近い値となっている。また、温度に対して出力値が変化しない点 (Isothermal Point)、すなわち各温度における曲線の交点が存在することが知られており、ISFET の動作点 (Working Point) を調整することによって、これを pH 1 ~ 14 の範囲内に設定することが可能である。ここで用いた ISFET の場合、Working Point は  $I_{ds} = 100 \mu\text{A}$ 、 $V_{ds} = 0.5 \text{ V}$  のとき、 $V_{gs} = -0.50 \text{ V}$  であり、Isothermal Point は図3に示す通り pH 6.0 (at  $V_{gs} = -0.55 \text{ V}$ ) となっている。

5°C ~ 45°C の範囲で  $r_t$  がほとんど変化せず一定であると仮定すると (実際には温度が高くなると  $r_t$  の値は少しずつ減少するが、この温度範囲ではほとんど変化しない)、Isothermal Point ( $\text{pH}_{\text{IP}}$ ,  $V_{\text{gsIP}}$ ) を基準点 (不動点) として、実際に計測を行った温度  $T$  に対して、次式に従うような  $V_{gs}$ -pH 曲線を書くことができる。すなわち、

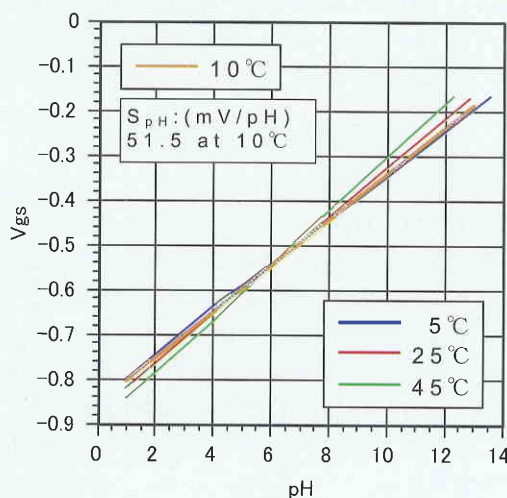
$$(\text{pH} - \text{pH}_{\text{IP}}) = (V_{gs} - V_{\text{gsIP}}) / (S_{\text{pH at } 5^\circ\text{C}} + r_t (T - 5)) \dots\dots (3)$$

本研究で用いた ISFET について計算すると、

$$\text{pH} = (V_{gs} + 0.55) / (0.0503 + 0.00024 (T - 5)) + 6.0 \dots (4)$$



A) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ISFET の温度特性



B) 温度 10°C の場合の V<sub>gs</sub>-pH 曲線

図 3 ISFET の温度特性と補正曲線

となり、たとえば温度条件が 10°C の時、

$$pH = V_{gs} / 0.0515 + 16.68 \dots \dots \dots (5)$$

に対して出力値 V<sub>gs</sub> を代入すれば、温度補正後の pH が計算できる。(図 3 B の温度 10°C の曲線参照)

#### 4. 温度圧力特性試験のセットアップ

##### (1) ISFET プローブの製作

前項に述べたように温度特性が既知で、なおかつ安定した動作が保証された ISFET について、深海における高圧環境での使用を想定し、図 4 に示すようなパッケージを行った。まず、信号接続のための配線パターンを有するプリント基板(幅 7 mm × 長さ 50 mm × 厚さ 3 mm)に ISFET をマウントし、ワイヤーボンディングによって接続した上で、感应部(ゲート膜部分)以外をエポキシ樹脂で

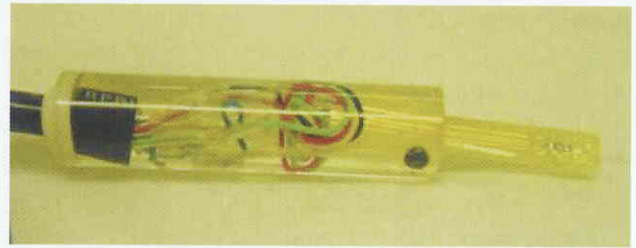


図 4 圧力条件下での使用を想定した ISFET プローブ

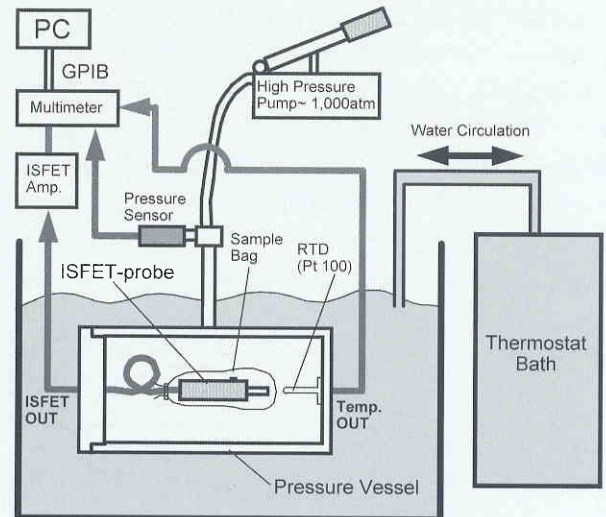


図 5 温度圧力特性試験システムの構成

モールドする。直径 12 mm (内径 10 mm) のアクリルパイプに固体樹脂タイプの Ag/AgCl 電極 (EP 4 ; WPI) を参照電極として接着し、ISFET のプリント基板および参照電極への配線を水中ケーブルと接続した後に、その配線部分をアクリルパイプの内部に挿入し、内部に空隙が残らないように注意深くエポキシ樹脂を流し込んで固める。ここで、水中ケーブルの他方の末端については、耐圧コネクタ (IE 55-12-CCP ; Impulse ; 10,000 psi ≒ 680 atm 仕様) で仕上げたものを使用する。以上によって、水深 6,000 m までの使用に耐えうる pH センサプローブが得られる。

##### (2) 温度圧力特性試験システムの構築

図 5 に温度圧力特性試験のためのシステム構成を示す。システムは一定の温度圧力条件を実現するために、圧力容器を水槽に沈めた構成とし、水槽内の水を外部の恒温槽との間で循環させることによって、その温度を一定に保つ。圧力容器には手動の高圧ポンプ (1,000 atm 仕様) が接続され、その内圧を計測するための圧力センサ (PG-1 TH ; KYOWA) と、容器内を満たした水の温度を計測するための温度センサ (Pt 100Ω RTD: Resistive Temperature Detector) を取り付けられている。前項で用意した pH センサプローブを圧力容器内部に格納し、水中コネクタを介して外部のアンプ回路と接続する。アンプからの出力は、圧力

研究速報

容器内の圧力ならびに温度のデータと合わせて GPIB インタフェースを介して PC に取り込まれる。計測に用いる溶液はサンプルバッグに入れ、ISFET プローブを覆うように、その先端部分に固定する。

5. 結果と考察

構築した実験システムを用いて、5°C、25°C、45°C の3つの温度条件について、pH 4、7、10 の標準液をサンプルバッグに入れて大気圧から 600 atm まで加圧を行った。加圧の過程で 100 atm 毎に ISFET の出力が安定するまで圧力を保持し、その値を記録した。計測結果の一例として、室温条件で pH 7 の標準液をサンプルとして、25°C の温度条件で一連の操作を行った結果を図 6 に示す。大気圧から 600 atm への加圧によって最大 1°C 程度の温度上昇が見られるが、これは前述の ISFET の温度特性を考慮すると pH

の出力値として、0.005 以下の変化である。なお、出力の絶対値が図 3 に示したものと異なっているが、これは用いた参照電極やアンプ回路におけるバイアス値が異なるためである。

温度、圧力について前述のように各々 3 点に加えて、常温でも計測を行ったので、合計 12 ケースについて加圧、減圧を繰り返したが、pH センサプローブは安定した出力を示し、水密構造や電気的な絶縁についての問題は生じなかった。このことより、本稿で述べたパッケージング法は、プローブの繰り返し使用にも耐えることが明らかになった。常温での計測結果をのぞく 9 ケースについての結果をまとめたものを図 7 に示す。圧力の変化にともなって、それぞれ ISFET の出力も変化しており、その変化量は pH レンジによって異なっている。平均的には、100 atm の加圧に対して pH 4 の標準液については -2 mV、pH 7 については -2.8 mV、pH 10 については -3.6 mV 程度の出力変化が生じており、pH が高くなるほど変化量が大きくなっている。

6. おわりに

本稿では、深海での現場計測を目的として開発を進めている ISFET を用いた固体素子型 pH センサについて、その動作原理と温度圧力特性の試験方法を紹介した。試験を行うにあたり、十分な耐圧性能を実現するためのセンサプローブの製作方法を確立すると同時に、加圧条件下での計測実験を通して、圧力に対する出力変化の一般的な傾向を明らかにした。今後は特に圧力条件が ISFET の出力に及ぼす影響について、理論的な考察も含め、より詳細な検討を進める予定である。

謝 辞

本稿で紹介した研究成果は、筆者が文部科学省在外研究員としてヌシャテル大学マイクロテクノロジー研究所に滞

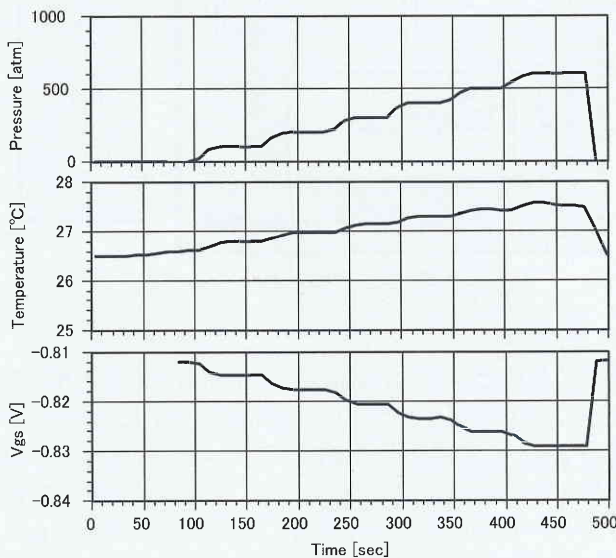


図 6 温度圧力特性試験の時系列データの一例 (pH7 標準液, 25°C)

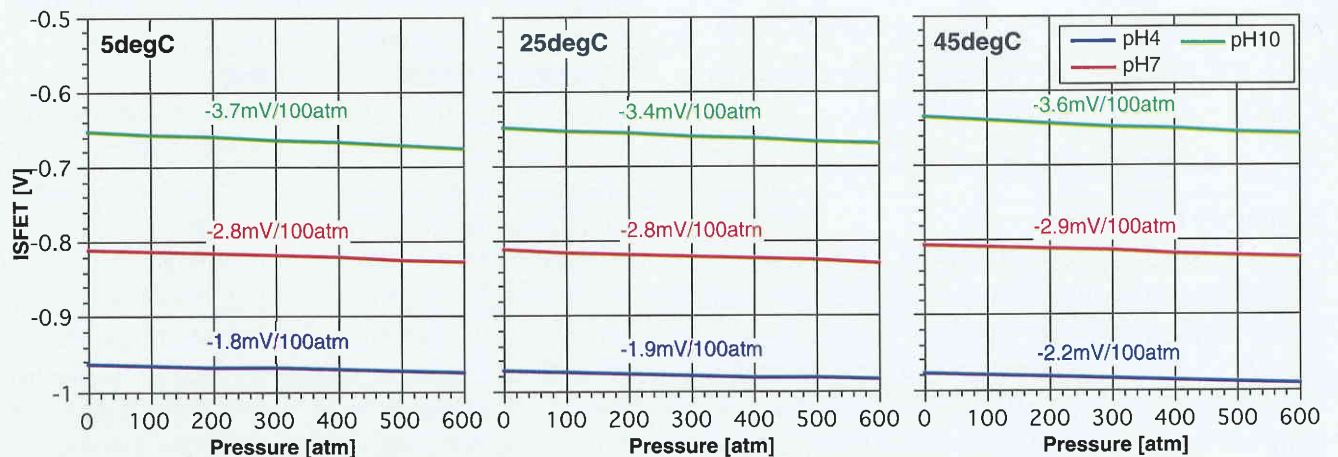


図 7 温度圧力特性試験の結果

在した期間に行った研究の一部である。関係各位に深甚なる感謝の意を表す。

(2004年11月24日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 下島, 許: 地球化学, Vol. 32 (1998) pp. 1-11
- 2) 下島, 小池: 月刊地球/号外, No. 25 (2001) pp. 69-76
- 3) 例えば Shimadzu pHBOY, <http://www.shimadzu-rika.co.jp/products/product/141636.html>
- 4) 下島: 月刊海洋/号外, No. 19 (1999) pp. 68-73
- 5) 西来路, 下島, 小池, 許, 福場, 藤井: 海洋調査技術, Vol. 15, No. 2 (2003) pp. 29-35
- 6) Kyo, Shitashima, Koike, Maeda, Fujii, Sairaiji: Proc. OCEANS'03, San Diego (2003) pp. 1732-1777
- 7) Fujii, van del Wal, Kyo, Shitashima, and de Rooij: Tech. Digest IMCS'04, Tsukuba (2004) pp. 730-731
- 8) Bergveld: IEEE Trans. BME-19 (1972) pp. 342-351
- 9) Matsuo, Wise: Trans. BME-21 (1974) p. 485
- 10) Bergveld, Sibbald: in Svehla Ed., Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, Vol. XXIII (1988)
- 11) Martinoia, *et al.*: Sensors and Actuators B, Vol. 50 (1998) pp. 60-68
- 12) Ito: Sensors and Actuators B, Vol. 64 (2000) pp. 153-155
- 13) Ito: Sensors and Actuators B, Vol. 66 (2000) pp. 53-55