

電解式水質モニタリング用センサ及び  
センサネットワークに関する研究

2019年1月

影山 智明

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	水環境モニタリングの必要性	1
1.2	水環境モニタリングの現状	5
1.3	水環境モニタリングに関する近年の研究状況	7
1.4	本研究の概要および本論文の構成	9
第 2 章	水環境センサ製造プロセスに関する検討	11
2.1	背景	11
2.2	イオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET)	12
2.3	ミニマルファブを用いた ISFET 作製プロセス	14
第 3 章	水環境センサの作製及び評価	19
3.1	背景	19
3.2	動作原理	20
3.3	デバイスの作製	23
3.4	評価	26
3.5	実験流路を用いた評価実験	30
3.6	結論	37
第 4 章	センサデバイスのインターフェイスに関する検討	38
4.1	背景	38

4.2	インターフェイス仕様の検討 . . . . .	41
4.3	インターフェイス仕様の提案 . . . . .	43
4.4	結論 . . . . .	48
<b>第 5 章</b>	<b>センサノードおよびセンサネットワークの構築</b>	<b>49</b>
5.1	背景 . . . . .	49
5.2	各種無線方式の検討 . . . . .	49
5.3	結論 . . . . .	59
<b>第 6 章</b>	<b>RF-MEMS スイッチの設計および作製</b>	<b>61</b>
6.1	背景 . . . . .	61
6.2	Au/カーボンナノチューブ コンポジット体作製に関する検討 . . . . .	63
6.3	RF-MEMS スイッチの作製 . . . . .	65
6.4	評価 . . . . .	68
6.5	結論 . . . . .	71
<b>第 7 章</b>	<b>結論</b>	<b>72</b>
7.1	本研究の結論 . . . . .	72
7.2	今後の展望 . . . . .	73
	<b>参考文献</b>	<b>80</b>

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 水環境モニタリングの必要性

21 世紀は環境の世紀と言われている。持続可能社会の重要性が認知され、製品には省資源化や低環境負荷が求められるようになった。また、21 世紀は情報時代の幕開けでもあった。コンピュータが急速に普及し、世界中のコンピュータがインターネットという巨大なネットワークに参加することで、世界中どこからもありとあらゆる情報を入手、発信できるようになった。これらの背景から、情報技術を用いて自然環境を守るということは当然の流れであるといえる。本研究の目的は、自然環境中の水質モニタリングし、異常の早期発見を行うことである。異常の早期検出ができれば対処に取りかかる時間を低減できるため、被害を抑えることができる。例えば、汽水湖のモニタリングを行うことで、水質悪化の兆候を即時に検出できるようになれば、水門の操作等を行うことによって対処することで、水産資源の死滅を抑えることができる。

近年、インターネットに接続される端末は一般的なコンピュータに留まらず、家電製品やセンサなどに広がってきた。この、所謂 Internet of Things (IoT) と呼ばれる概念は瞬く間に広がっており、自然環境の保護にも役立つポテンシャルも有している。これまで、遠隔地のリモートセンシングは行われてきたが、IoT 関連技術によって、より安価に、より大規模にできるようになりつつある。IoT の特徴は、多数のセンサから大量の情報を吸い上げることである。このため、末端のデバイスはできるだけ安価に抑える必要が



あり、これを支えるのが半導体製造技術や MEMS 技術を用いることで大量生産されるセンサデバイスである。安価に構築できる通信システムとセンサデバイスが供給されることで、多量のセンサを設置することが現実的な手法となった。本研究ではこれらの技術を活用することで、実用的な水質センサネットワークの構築に関する実験および考察を総合的に行った。

### 1.1.1 我が国における法規および水質基準

我が国においては環境基本法を基にした水質汚濁に係る環境基準が定められており、その中で人の健康の保護に関する環境基準と生活環境の保全に関する環境基準が定められている。また、具体的な測定方法については、JIS K 0102 またはこの環境基準内で定められている。さらに、工場や事業所からの排水を規制する水質汚濁防止法が定められている。

#### 人の健康の保護に関する環境基準

人の健康の保護に関する環境基準は健康項目とも呼ばれ、有害物質の基準を示している。基準の内容は表 1.1 に示す通りである。

#### 生活環境の保全に関する環境基準

生活環境の保全に関する環境基準は生活環境項目とも呼ばれる。この基準は、衛生や用水に関する基準が定められており、使用用途によって基準が異なっている。また、河川、湖沼、海洋でも基準が異なる。表 1.2 - 1.7 は湖沼における生活環境の保全に関する環境基準である。

表 1.1 人の健康の保護に関する環境基準における項目および基準値

項目	基準値
カドミウム	0.003mg / L 以下
全シアン	検出されないこと。
鉛	0.01mg / L 以下
六価クロム	0.05mg / L 以下
砒素	0.01mg / L 以下
総水銀	0.0005mg / L 以下
アルキル水銀	検出されないこと。
PCB	検出されないこと。
ジクロロメタン	0.02mg / L 以下
四塩化炭素	0.002mg / L 以下
1,2-ジクロロエタン	0.004mg / L 以下
1,1-ジクロロエチレン	0.1mg / L 以下
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04mg / L 以下
1,1,1-トリクロロエタン	1 mg / L 以下
1,1,2-トリクロロエタン	0.006mg / L 以下
トリクロロエチレン	0.01mg / L 以下
テトラクロロエチレン	0.01mg / L 以下
1,3-ジクロロプロペン	0.002mg / L 以下
チウラム	0.006mg / L 以下
シマジン	0.003mg / L 以下
チオベンカルブ	0.02mg / L 以下
ベンゼン	0.01mg / L 以下
セレン	0.01mg / L 以下
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	10mg / L 以下
ふっ素	0.8mg / L 以下
ほう素	1mg / L 以下
1, 4 -ジオキサン	0.05mg / L 以下

表 1.2 生活環境の保全に関する環境基準 (湖沼)

項目類型	利用目的の適応性	基準値					大腸菌群数
		水素イオン濃度 (pH)	化学的酸素要求量 (COD)	浮遊物質 (SS)	溶存酸素量 (DO)		
A A	水道1級						
	水産1級 自然環境保全 及びA以下の欄に 掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	1 mg/L 以下	1 mg/L 以下	7.5mg/L 以上	50MPN /100mL 以下	
A	水道2、3級						
	水産2級 水浴 及びB以下の欄に 掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	3 mg/L 以下	5 mg/L 以下	7.5mg/L 以上	1,000MPN /100mL 以下	
B	水道3級						
	工業用水1級 農業用水 及びCの欄に 掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	5 mg/L 以下	15mg/L 以下	5 mg/L 以上	-	
C	工業用水2級	6.0 以上 8.5 以下	8 mg/L 以下	ごみ等の浮遊が 認められないこと。	2 mg/L 以上	-	
	環境保全						

表 1.3 表 1.2 における利用目的の適応性の詳細

利用目的の適応性	利用目的の適応性の詳細
自然環境保全	自然探勝等の環境保全
水道 1 級	ろ過等による簡易な浄水操作を行うもの
水道 2、3 級	沈殿ろ過等による通常の浄水操作、又は、前処理等を伴う高度の浄水操作を行うもの
水産 1 級	ヒメマス等貧栄養湖型の水域の水産生物用並びに水産 2 級及び水産 3 級の水産生物用
水産 2 級	サケ科魚類及びアユ等貧栄養湖型の水域の水産生物用及び水産 3 級の水産生物用
水産 3 級	コイ、フナ等富栄養湖型の水域の水産生物用
工業用水 1 級	沈殿等による通常の浄水操作を行うもの
工業用水 2 級	薬品注入等による高度の浄水操作、又は、特殊な浄水操作を行うもの
環境保全	国民の日常生活（沿岸の遊歩等を含む。）において不快感を生じない限度

表 1.4 生活環境の保全に関する環境基準（湖沼）

項目類型	利用目的の適応性	基準値	
		全窒素	全燐
I	自然環境保全及び II 以下の欄に 掲げるもの	0.1mg/L 以下	0.005mg/L 以下
II	水道 1、2、3 級 （特殊なものを除く。） 水産 1 種 水浴及び III 以下の 欄に掲げるもの	0.2mg/L 以下	0.01mg/L 以下
III	水道 3 級（特殊なもの） 及び IV 以下の欄に 掲げるもの	0.4mg/L 以下	0.03mg/L 以下
IV	水産 2 種及び V の欄に掲げるもの	0.6mg/L 以下	0.05mg/L 以下
V	水産 3 種 工業用水 農業用水 環境保全	1 mg/L 以下	0.1mg/L 以下

## 1.2 水環境モニタリングの現状

現在の水質モニタリングシステムは、主に工場等事業所の排水監視に用いられている。これは、法規制によるものが大きい。ここで用いられているセンシングシステムは、基準および規格で定められた公定法を用いて測定を行う。測定手法によっては、薬液を用いる必要がある場合や、温度管理が必要なものもあり、設備は非常に大型になる。自然環境中

表 1.5 表 1.4 における利用目的の適応性の詳細

利用目的の適応性	利用目的の適応性の詳細
自然環境保全	自然探勝等の環境保全
水道 1 級	ろ過等による簡易な浄水操作を行うもの
水道 2 級	沈殿ろ過等による通常の浄水操作を行うもの
水道 3 級	前処理等を伴う高度の浄水操作を行うもの（「特殊なもの」とは、臭気物質の除去が可能な特殊な浄水操作を行うものをいう。）
水産 1 種	サケ科魚類及びアユ等の水産生物用並びに水産 2 種及び水産 3 種の水産生物用
水産 2 種	ワカサギ等の水産生物用及び水産 3 種の水産生物用
水産 3 種	コイ、フナ等の水産生物用
環境保全	国民の日常生活（沿岸の遊歩等を含む。）において不快感を生じない限度

表 1.6 生活環境の保全に関する環境基準（湖沼）

項目類型	水生生物の生息状況の適応性	基準値		
		全亜鉛	ノニルフェノール	直鎖アルキルベンゼン スルホン酸及びその塩
生物 A	イワナ、サケマス等比較的低温域を好む水生生物及びこれらの餌生物が生息する水域	0.03mg/L 以下	0.001mg/L 以下	0.03mg/以下
生物特 A	生物 A の水域のうち、生物 A の欄に掲げる水生生物の産卵場（繁殖場）又は幼稚仔の生育場として特に保全が必要な水域	0.03mg/L 以下	0.0006mg/L 以下	0.02mg/以下
生物 B	コイ、フナ等比較的高温域を好む水生生物及びこれらの餌生物が生息する水域	0.03mg/L 以下	0.002mg/L 以下	0.05mg/以下
生物特 B	生物 A 又は生物 B の水域のうち、生物 B の欄に掲げる水生生物の産卵場（繁殖場）又は幼稚仔の生育場として特に保全が必要な水域	0.03mg/L 以下	0.002mg/L 以下	0.04mg/以下

表 1.7 生活環境の保全に関する環境基準（湖沼）

項目類型	水生生物が生息・再生産する場の適応性	基準値
		底層溶存酸素量
生物 1	生息段階において貧酸素耐性の低い水生生物が生息できる場を保全・再生産する水域又は再生産段階において貧酸素耐性の低い水生生物が再生産できる場を保全・再生産する水域	4.0mg/L 以上
生物 2	生息段階において貧酸素耐性の低い水生生物を除き、水生生物が生息できる場を保全・再生産する水域又は再生産段階において貧酸素耐性の低い水生生物を除き、水生生物が再生産できる場を保全・再生産する水域	3.0mg/L 以上
生物 3	生息段階において貧酸素耐性の高い水生生物が生息できる場を保全・再生産する水域、再生産段階において貧酸素耐性の高い水生生物が再生産できる場を保全・再生産する水域又は無生物域を解消する水域	2.0mg/L 以上

での測定では、ポータブル測定装置を用いるケースが多い。ポータブル測定器は各測定用センサプローブをまとめたものもある。また、データロギング機能や通信機能を有するものもあり、自動計測ができるものもある。これらの装置を岸辺やブイに固定しモニタリングを行っている。測定項目は目的に応じて異なるが、水温、pH、ORP、DO、濁度、電気伝導度（塩分量）がよく測定対象となる。これらの項目の多くは生活環境の保全に関する環境基準に含まれているおり、かつ測定を行いやすいものである。

### 1.3 水環境モニタリングに関する近年の研究状況

環境モニタリングには様々な手法がある [1]。それぞれに利点と欠点を有するため、できれば併用することが望ましい。近年の水環境モニタリングに関する研究の多くはリモートセンシングに関するものが多い。例えば、観測機や人工衛星から湖沼や河川を観測し、可視光線、赤外線、紫外線等を用いて測定を行う手法が研究されている。図 1.1 は人工衛星からの観測結果より、クロロフィル等の濃度を算出したものである。また、この図より場所によって水質の状態が大きく異なっていることが確認できる。このような分布は、観測施設を数地点に設置するだけでは把握することはできない。しかしながら、リモートセンシングについてもその原理上、光線では分からない測定項目の把握は不可能で、夜間や荒天時の観測も困難である。また、観測には人工衛星か観測機が上空にいないとといった欠点もある。近年はドローンを用いたリモートセンシングも行われており [2]、これらの欠点の一部を克服しつつはあるが、常時モニタリングについては夜間でも荒天下でも連続動作を行うことができるセンサネットワークが有用である。また、リモートセンシングでは水面の状態のみしか観測できず、水底の状況は把握できない。水底でも貧酸素水塊など、重大な問題を引き起こすものがあり、観測を行う意義は大きい。水質モニタリングにおいてセンサネットワークを用いる利点は、常時観測を行うことができることと、水底の観測も行うことができることである。しかし、多数設置に適した水質センサが無いため、他のセンサネットワークと比較して、水環境センサネットワークに関する研究や実験はあまり活発でない。これは、水環境センシングに用いるセンサが大型かつ高価格であるため、多数設置することが難しく、実験規模が大きくなってしまいがちであるからだ

考えられる。そこで、複数の水質センシングを行うことができるセンサチップの研究も行われている。図 1.2 は、Bo Zhou らが作製した多項目水質センサである。このセンサは Si ウエハ上に温度センサ、pH センサ、電気伝導度センサ、Pt 電極、Ag/AgCl 参照電極を有している。しかしながらこのセンサの使用可能期間は 56 時間である。これは、Ag/AgCl 電極の寿命である。電極に用いられている KCl 寒天の耐久性が悪く、長期間の観測を行うことができない。この研究のように、水質センサチップの実現の大きな問題となっているのが薬液を用いるセンサの長期間動作を実現させることである。長期間動作することができる水質センサチップを開発することによって、水環境センサネットワークはより現実的な手法となると考えられる。

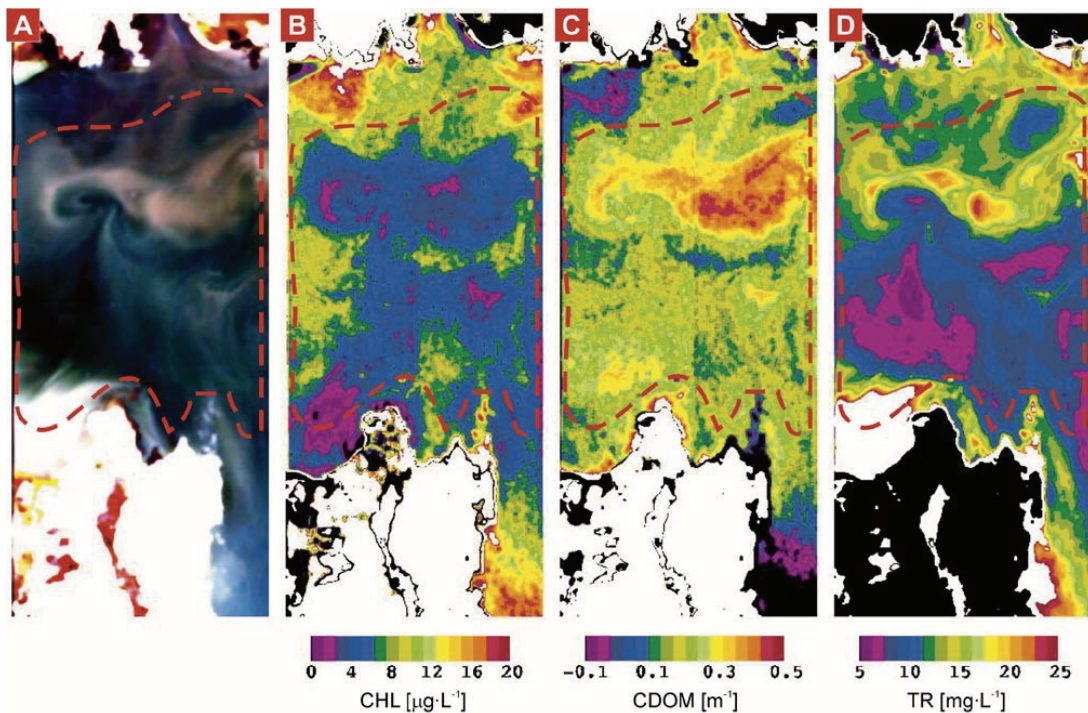


図 1.1 衛星からの観測を基にした水質測定の実例 [3]



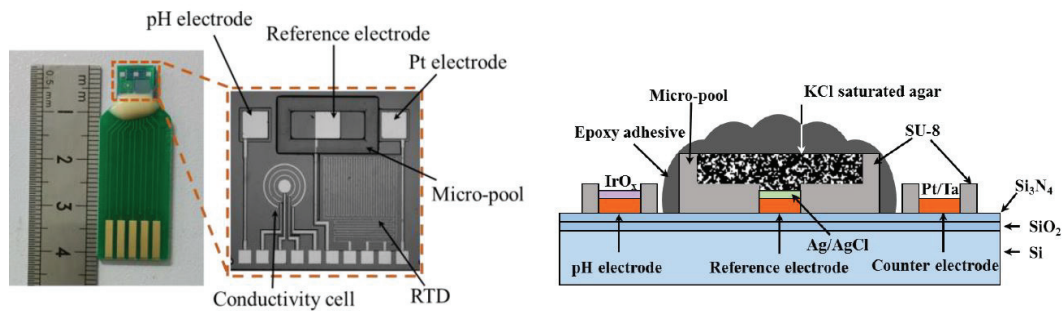


図 1.2 多項目水質センサチップの例 [4]

## 1.4 本研究の概要および本論文の構成

本研究の目標は、小型な通信制御装置と安価な水質センサチップでの水環境センサネットワークの実現することである。これまで論じた点より、水環境の多点モニタリングを実施するには、長時間使用することができる水質センサチップの開発が必要である。そこで、ISFET と金属電極を組み合わせたセンサチップの開発を試みた。なお、公定法を用いることについては、センサの小型化および集積化を最優先し、こだわらないものとした。第 2 章では、水質センサの基本となるイオン感応性電界効果トランジスタの作製を半導体少量生産プラットフォームである「ミニマルファブ」を用いて作製したことについて言及する。そして、第 3 章では、第 2 章で作製した ISFET を発展させた、ワンチップ水質センサについて説明する。このセンサは、外部に参照電極等他の素子を要求せず、このチップ単体で複数のセンシング項目を実現することを目的としている。

また、作製したセンサチップの適切な運用とデータ収集を行わなければならないため、センサネットワークの構築も必要である。そこで、データ収集とシステム構築の手法について、通信仕様を軸に考案を行った。第 4 章では通信仕様について論じる。そして、第 5 章ではセンサネットワークの構成について実際に作製したセンサノードを紹介しつつ論じる。

さらに、今後のセンサネットワークは次世代通信技術により大規模大容量かつ低遅延に



になっていくと考えられている。その要素技術ではあるが、次世代通信技術に用いられるデバイスの候補として挙げられている RF-MEMS スイッチについての、その欠点である接点の耐久性向上について、第 6 章で紹介する。

## 第 2 章

# 水環境センサ製造プロセスに関する 検討

### 2.1 背景

水環境のモニタリングに用いるセンサデバイスの要件は、必要な測定項目を測ることができることと、長時間動作することができることである。測定項目が足りなければ、目的の達成に必要な情報を得ることができない。また、長時間動作できなければ、モニタリングを行う手間が増えてしまう。それらの要件を満たすように、水質センサは複数のセンサ部品を組み合わせて構築されていることが多い。また、センサ部品への汚れの付着を防止するための機構が用意されていることもある [5]。図 2.1 は汚れ付着防止機構を有し、複数のセンサ部品を組み合わせて構成された水質センサの例である。このようなセンサの多くは数ヶ月間メンテナンスを行わずに測定を継続することができる。例えば、図 2.1 のセンサは約 90 日間継続してセンシング可能である。また、劣化する心配の無い材料を用いたセンサは非常に堅牢である。電解液を用いないセンサのみで構成されている場合、より長期間の測定が可能である。例えば、全世界の海洋状況をモニタリングするアルゴ計画 [6] で用いられているセンサノード (アルゴフロート) は、水温、塩分濃度、水圧を 5 年間測定し続ける。

多地点測定を行うにあたっては先述したセンサの要件に加え、低価格である必要性が加



図 2.1 複数センサを組み合わせた水質センサ (YSI Inc./Xylem Inc., EXO3)

わる。また、センサのメンテナンス間隔もより長期間でなければならない。メンテナンス間隔が短いままセンサの個数を増やすと、メンテナンスの手数が増えてしまうからである。従って、これらの要件を満たすために 1 チップで実現でき、電解液を用いない水質センサは、これらの追加要件を満たすため、多地点センシングにおけるセンサとして有用であると言える。そこで、水質センサには全固体で実現できるイオン感応性電界効果トランジスタを用いることを検討した。

## 2.2 イオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET)

イオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET: Ion Sensitive FET) は、イオン感応性 (イオン感応膜) を有する素材がゲート電極となった MOSFET のような構造をしている。1970 年代に提案されてから [7]、特に 1980 年代に数多くの研究が成されている [8]。代表的な ISFET の断面構造および駆動回路を図 2.2 に示す。ISFET のソース、ドレイン間には電圧が印加されている。また、水中にはバイアス電圧が印加された参照電極があり、参照電極のバイアス電圧とイオン感応膜の表面電位の和がチャンネル形成に関わる。

イオン感応膜には感応膜表面に接触する検出対象のイオン濃度によって表面電位が変化する素材が用いられる。ISFET のイオン感応膜の材料によって、検出対象のイオンを決めることができる [9] が、主となる応用はイオン感応膜に水素イオン感応性を有する素材を用いた pH センサ (pH-ISFET) である。最初期の ISFET は  $\text{SiO}_2$  層をイオン感応膜と

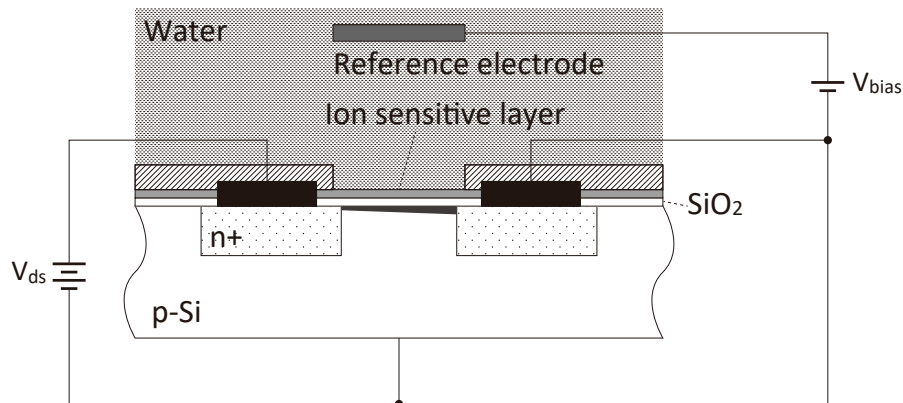


図 2.2 代表的な ISFET の断面図

していたが、アルカリ領域での溶解する、金属イオンを透過してしまうといった問題を持つため、実用では用いられていない [10]。特に、水素イオンセンサ用に実際に用いられる素材として、SiN[11]、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[12]、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[13] がしばしば用いられている。図 2.3 に示すように、SiO<sub>2</sub> と比較して SiN、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は直線性に優れている。例えば実際に販売されている ISFET は、酸化膜上に SiN が成膜され、さらにその上に Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が成膜されている。この組み合わせは、Si 界面の界面準位を最も抑えることができる SiO<sub>2</sub> 熱酸化膜、化学的、物理的な耐性が強い SiN 膜、イオン感応性に最も優れている Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を組み合わせることで性能の高い ISFET を実現している。また、ISFET は半導体製造プロセスで作製できるため小型化、集積化が容易であり、全固体であるため耐久性も高く、CMOS 製造プロセスとの親和性が高い [14, 15]。

ISFET は特に医療分野で良く用いられており、研究事例も多い [16–18]。これは、ISFET での測定は微量のサンプルで良いこと [19] と、先述したとおりイオン感応膜の材料選択によって目的の物質の濃度測定が行いやすいという利点があるからである。環境モニタリング用途としても有用であり、堅牢かつ小型であるため、深海など過酷な条件下での測定を行う事例もある [20]。

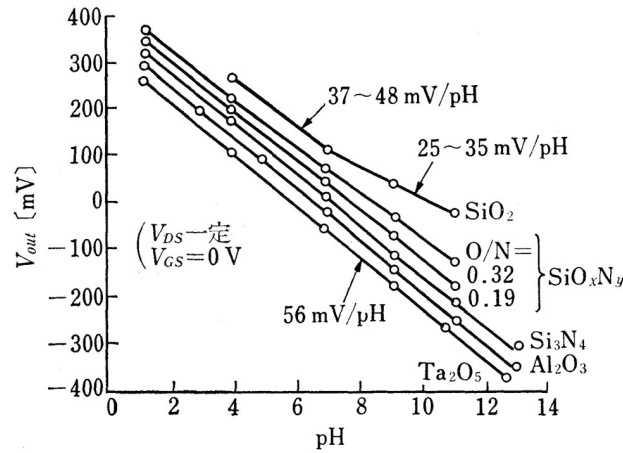


図 2.3 各種イオン感応膜の水素イオン応答特性 [10]

## 2.3 ミニマルファブを用いた ISFET 作製プロセス

センサデバイスの作製には産総研が中心となって開発しているミニマルファブ [21] を用いた。この製造プラットフォームの特長はハーフィンチウェハと呼称している直径 12.5mm のウェハを製造に用いることによって、製造装置の小型化、低価格化と製造期間の短縮が可能となる点である。また、ウェハは気密の保たれたケースに入れたまま機器間を移動できるため、クリーンルームを必要としない [22]。ミニマルファブ装置のみで ISFET が作製された実績がまだ無かったため、ミニマルファブによる ISFET 製造プロセスの開発を行った。ISFET はゲート自体をイオン感応面とし、MOSFET に近い構成を有する素子である。そのため、MOSFET の製造プロセス [23] をほぼそのまま応用できた。

ISFET の断面構成を図 2.4 に示す。作製した ISFET は、p-Si ウェハにリンを拡散することで n 型ソース・ドレイン領域を作製したものである。チャンネルは楕円形状を有しており、設計上ではチャンネル長は  $10\mu\text{m}$ 、チャンネル幅は  $1\text{mm}$  である。絶縁膜には  $60\text{nm}$  厚の熱酸化膜を用いており、この熱酸化膜自体が ISFET のイオン感応膜として機能する。配線はスパッタにより成膜された  $\text{Al}(300\text{nm})$  であり、素子表面はレジスト ( $5\mu\text{m}$ ) によ

て保護した．作製した ISFET を図 2.5 に示す．また，図 2.6 に示すように ISFET の隣に MOSFET を作製することで，ISFET との比較対象とした．

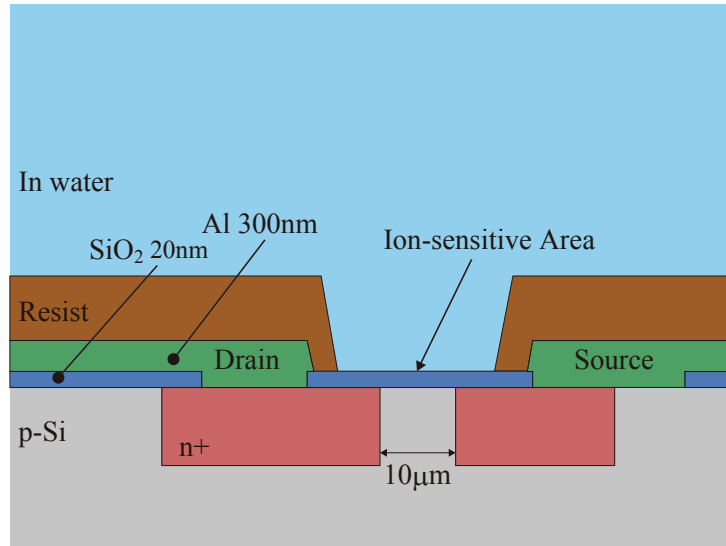


図 2.4 ミニマルファブで作製した ISFET の断面図

この MOSFET のソース・ドレイン拡散領域およびチャネル形状は ISFET と同じであり，イオン感応面上に Al 電極が配置されている以外に差異はない．MOSFET の  $I_d$ - $V_d$  特性を図 2.7 に示す．これより，MOSFET は正常に作製されていることが分かる．ISFET は  $V_g$  の変動を  $I_d$  の変化で検出する素子であるため，飽和領域を用いる．従って，本図より ISFET は  $V_d = 5V$  で動作させることにした．

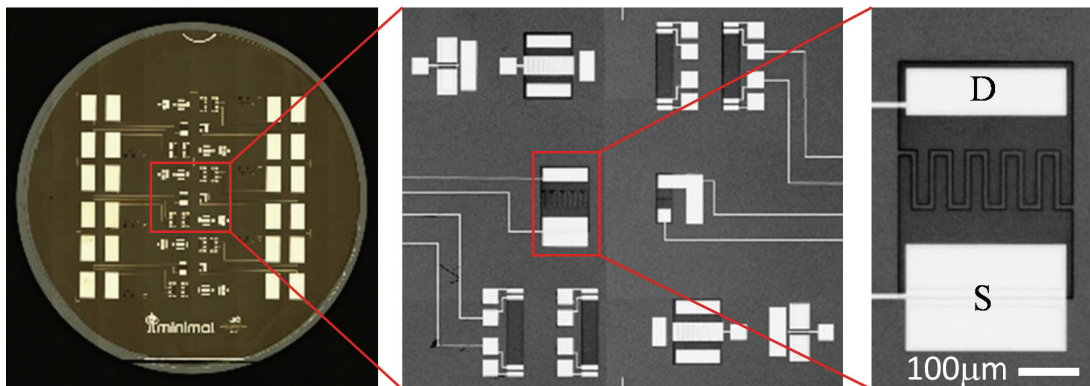


図 2.5 作製した ISFET チップ

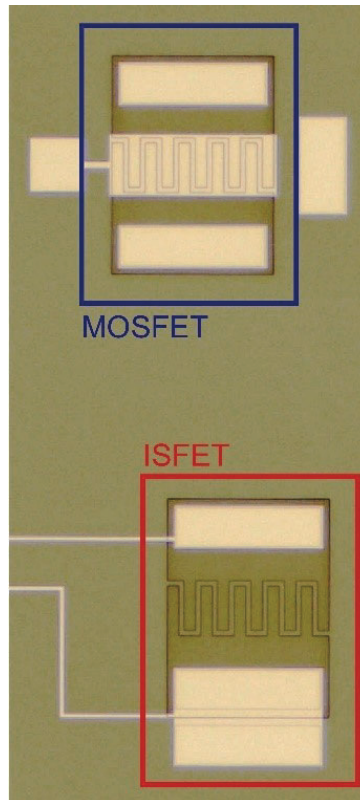


図 2.6 ISFET と MOSFET

測定するにあたって、ISFET と外部回路は導電性エポキシ接着剤で接続した。外部回路は参照電極と ISFET のソース間にバイアス電圧 ( $V_{\text{bias}}$ )、ソース-ドレイン電圧 ( $V_{\text{ds}}=5\text{V}$ ) を印加し、ISFET のドレイン電流 ( $I_d$ ) を測定するものである。参照電極には Ag/AgCl 参照電極を用いた。3 種類の pH 測定器校正用標準液 (pH=4: フタル酸水素カリウム水溶液, 7: リン酸緩衝液, 9: 四ほう酸ナトリウム水溶液) について測定を行った結果、図 2.8 に示す通り、pH と  $I_d$  が相関性 ( $33\mu\text{A}/\text{pH}$ ) を示したため、作製した ISFET は pH を検知できることが確認された。ただし、 $\text{SiO}_2$  は水中で膨潤や加水分解をする上、 $\text{Na}^+$  イオンや  $\text{K}^+$  イオンにも応答してしまう欠点を持つ。従って、このセンサはあくまでも評価用であり、実用に耐えることはできない。

また、本測定回路はイオン感応膜の表面電位を測定することができない課題を抱えていた。また、センサの防水処理に用いた樹脂について長時間の防水が保たれず、図 2.9 のように配線部分で気泡が発生してしまう問題も生じた。更に、配線に用いた導電性接着剤の

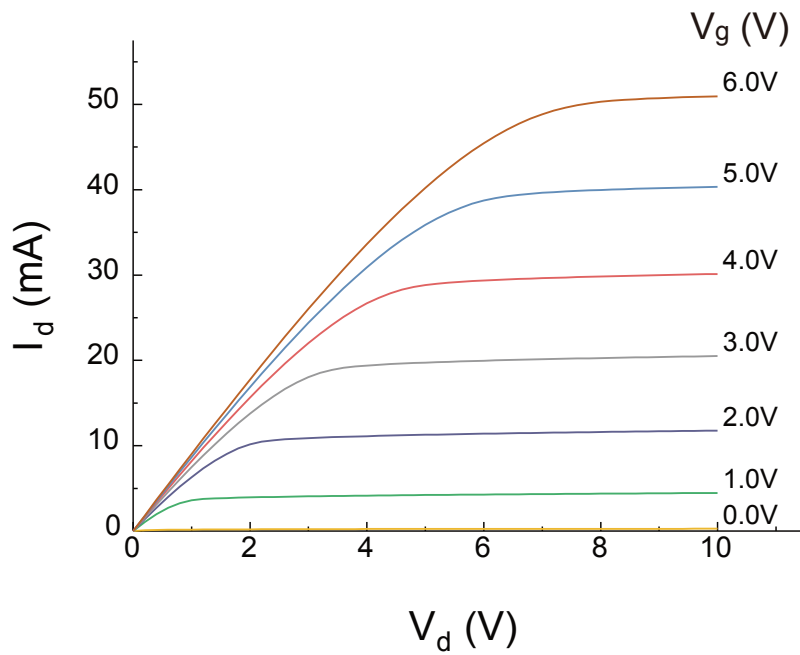


図 2.7 MOSFET の  $I_d - V_d$  特性

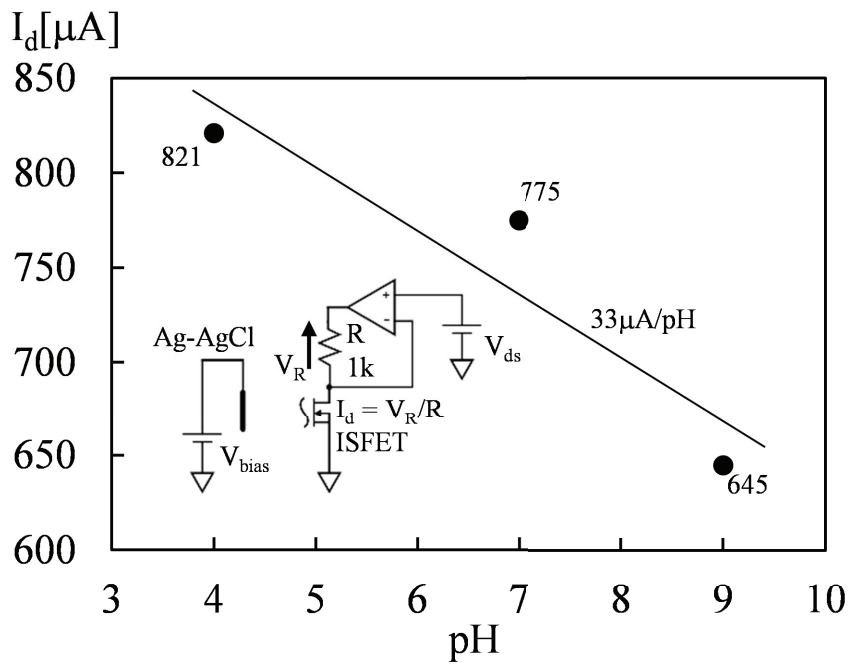


図 2.8 ISFET の pH 応答特性



抵抗値も大きく，センサの実装方法および測定回路について課題を残した．水中での利用を前提としたパッケージングを改良する必要がある [24-26]．

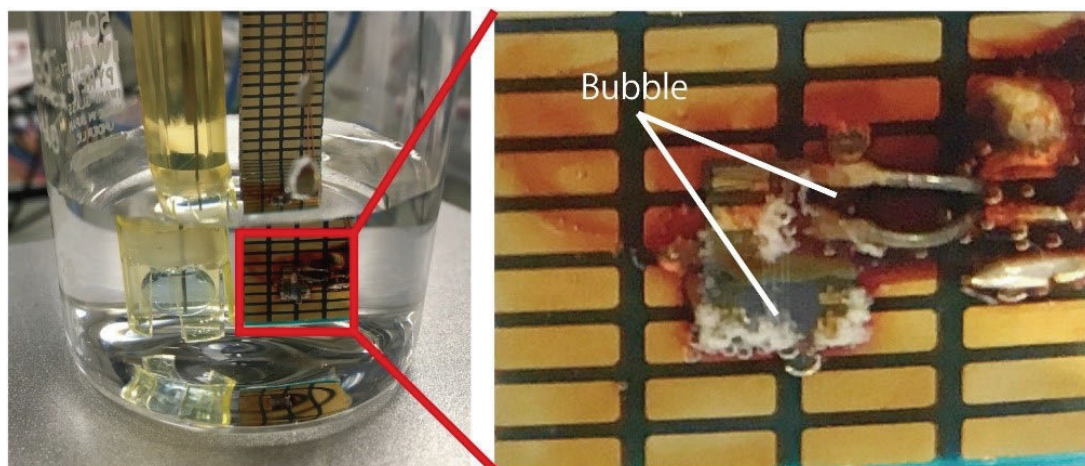


図 2.9 ISFET へのバイアス電圧印加時の気泡発生

## 第 3 章

# 水環境センサの作製及び評価

### 3.1 背景

水環境センシングシステムの価格を抑えるにはセンサの集積化が有効であるが、現在用いているセンサをそのまま小型化して統合することは困難であることは第 1 章で説明した。これは、それぞれのセンサの測定原理が異なるため、そのままの集積化が難しいことと、センサに使われている薬液の寿命が問題になるためである。そこで、長時間メンテナンスレスで動作できる水環境センサの 1 チップ化と低価格化を実現するために、第 2 章では ISFET の検討と作製を行った。CMOS に類似したプロセスで作製できる全固体センサであるため、ISFET は水質モニタリング用のセンサとして非常に優れていると言える。しかしながら、ISFET を用いた測定には参照電極が必要となる。MEMS 技術を用いた参照電極の小型化に関する報告も多くある [27–29] が、参照電極内の薬液の劣化は避けられないため、長期の連続利用には問題がある。図 1.2 で紹介したセンサも、参照電極が劣化するため、長期間の測定を行うことはできない。そこで、安定した参照電極を使わない代わりにイオン感応性の異なる ISFET の出力の差分を利用する方法 [18, 30, 31] もある。この手法の優れている点は、参照電極に安定性が要求されないため、Au 電極等を用いれば良い点である。しかし、この方法は複数種類のイオン感応膜の形成が必要なため、製造工程の特殊化、製造工数の増加が伴い、センサのコストアップに繋がる。そこで、我々は外部参照電極および薬液を用いず、イオン感応膜も 1 種類のみで構成される、できるだけ

単純なセンサデバイスを作製し、電気化学的な制御を行うことで複数の測定項目や参照電極を実現させる研究を行っている。

本研究では、ISFET と白金電極で作製した pH と同時に測ることができる新しい流速センサを作製し、評価を行った。また、第 2 章で問題となった液中での絶縁性確保の問題について、光硬化性樹脂を用いることで改善を試みた。

## 3.2 動作原理

作製したセンサは、イオンセンサ、参照電極 (RE) およびカウンター電極 (CE) で構成されている。イオンセンサには ISFET, RE と CE には Pt 電極を用いている。センサの動作原理について、図 3.1 に示す。センサの初期状態は図 3.1(a) である。セットアップ動作として RE と CE に定電流を印加する。RE はカソード, CE はアノードとなる。センサ付近の被測定液は電気分解され、RE では水素, CE では酸素が発生する。また、自然環境中の水には電解質が含まれているため、RE 付近の pH は高く、CE 付近の pH は低くなる。例えば、RE 付近には NaOH 等が、CE 付近には HCl 等が発生する。この時の状態を図 3.1(b) に示す。次に、RE-CE 間の電流印加を停止し、接続を開放する。Pt は水素を吸着すると表面電位が変化する特性がよく知られている [32]。従って、RE を参照電極とするイオンセンサ (ISFET) の出力は初期状態時と比べて変化している。RE に吸着された水素は徐々に脱離、拡散していき、最終的に水素が完全に脱離し、センサは初期状態に戻る。水素の脱離スピードは被測定液の流速によって変化する。水素の脱離開始 (電気分解の停止) から完全脱離までの時間は周囲の流速に依存するためこのセンサは流速センサとして機能する。このセンシング手法の特長は、この一連のシーケンスで pH と電気伝導度も同時に測定できる点にある。電流印加中に RE-CE に発生する電位によって電気伝導度を測ることができる。電気伝導度  $\rho$  は電流印加中に下記の式 3.1 より表すことができる。

$$\rho = a \frac{I_{const}}{V} \quad (3.1)$$

$a$  は電極面積および配置によって決定される定数である。 $I_{const}$  は定電流であるため一

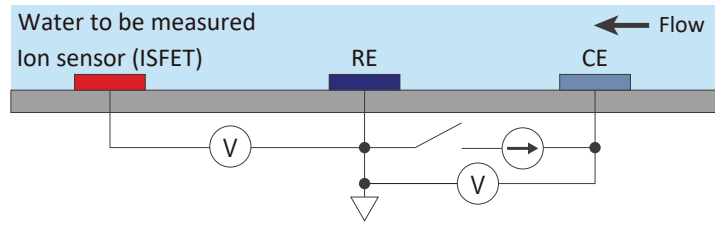
定であり，CE の電位  $V$  を測定することで  $\rho$  を知ることができる．また，放電直後の状態で pH を測定することが可能である．pH 測定について問題となるのは pH の変動によって表面電位が変動しない参照電極が必要となる点である．このセンサは電気分解によって水素を吸着した RE を，疑似標準水素電極として用いる．疑似標準水素電極の表面電位  $E$  を下記のネルンストの式 (式 3.2) によって表す．

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (3.2)$$

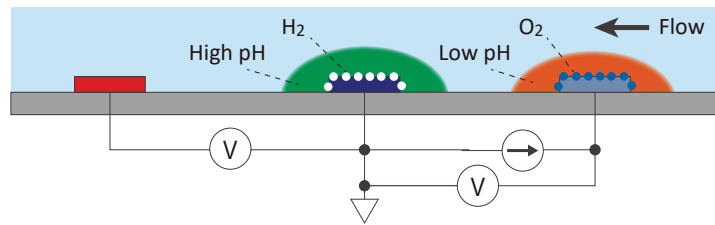
$E^0$  は標準電極電位， $R$  は気体定数， $T$  は絶対温度， $F$  はファラデー定数， $a_{H^+}$  は水素イオンの活量， $a_{H^+}$  は水素分圧である．通常の水素参照電極は  $p_{H_2} = 1$ ， $a_{H^+} = 1$  にすることで， $E = E^0$  を実現している．一方，このセンサの参照電極は電気分解によって水素を発生させたことで  $p_{H_2} = 1$  にして，電極周囲の pH を変化させることで  $a_{H^+} = \text{const}$  にしている．従って，定数  $A$  を式 3.3 のように定義すると，このセンサの参照電極の電位は式 3.4 に示すようになり，温度補正を行えば参照電極として機能できると考えられる．

$$A = \frac{R}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (3.3)$$

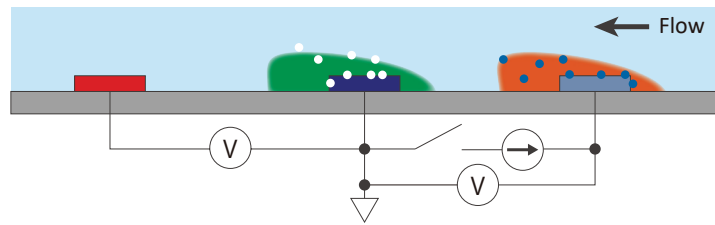
$$E = E^0 + AT \quad (3.4)$$



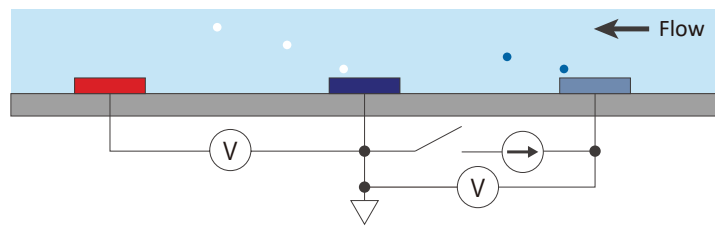
(a) 初期状態



(b) RE-CE 間への定電流印加時



(c) 定電流印加終了時の状態



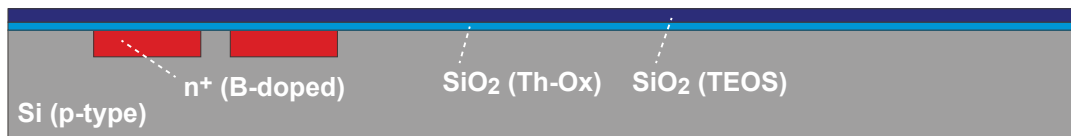
(d) 水素等の脱離完了時の状態

図 3.1 提案するセンサの構成と動作シーケンス

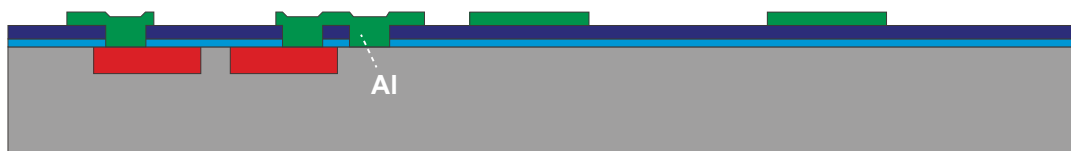
## 3.3 デバイスの作製

### 3.3.1 作製手順

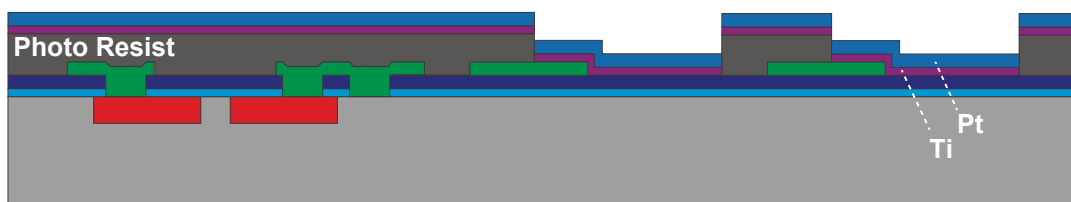
本紙のセンサは Si 基板上に作製された。我々はデバイスの基板として、p 型 Si ウェハを用いた。このデバイスの作製においてもミニマルファブを用いており、2 章における ISFET 製造プロセスを発展させたものである。作製プロセスを図 3.2 に示す。最初に、ISFET のソースおよびドレインとなる n ドープ領域を熱拡散プロセスによって作製した。ドーパントはボロンである。次に、酸化膜層の作製を行った。熱酸化によって 60nm 厚の SiO<sub>2</sub> 層を作製し、その上に TEOS プラズマ CVD によって SiO<sub>2</sub> 層を 100nm 成膜した。TEOS 酸化膜は SiN 膜の代替である。ここまでの処理が完了した状態が図 3.2(a) である。次に、酸化膜にコンタクトホールを BHF ウェットエッチングにより形成した。次に、300nm 厚の Al 層をスパッタによって成膜し、ウェットエッチングによって配線を形成した。この状態が図 3.2(b) である。次に、リフトオフレジストでリソグラフィーを行い、その上から Ti 層 (50nm)/Pt 層 (100nm) をスパッタで成膜した。なお、Pt 層の成膜は現時点のミニマルファブでは対応できないため、Ti/Pt 層の成膜には通常のスパッタ装置を用いた。この状態が図 3.2(c) となる。次に、アセトンによってレジストを除去し、リフトオフを行った。次に、パッケージング用レジストでリソグラフィーを行い、防水処理を行った。ここまでの処理が完了した状態が図 3.2(d) となる。最後にダイシングを行い、1 チップのセンサが完成となる。



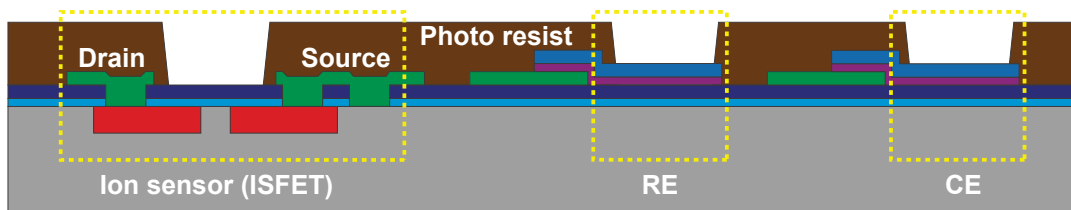
(a)



(b)



(c)



(d)

図 3.2 センサの作製プロセス. (a) 拡散層と酸化膜の形成. (b) Al 配線層の形成. (c) Ti/Pt の成膜とリフトオフ. (d) 保護膜の形成.

### 3.3.2 作製結果

作製したダイシング前のセンサデバイスの写真を図 3.3 に示す。12.5mm 径ウェハ上に 4 個のセンサを作製することができた。センサは ISFET と Pt 電極を複数個搭載している。図 3.1 で示した以外の素子（圧力センサ，温度センサ，TEG 用の MOSFET）も同時に作製されている。1 つのセンサチップは 4mm 角のサイズであり，外周部に 32 個の外部接続用パッドを有している。また，配線抵抗の影響を低減するために，RE と CE の配線はそれぞれ 2 本ずつ設けて，電流印加と電圧測定を別々の配線で行うことができるようになっている。

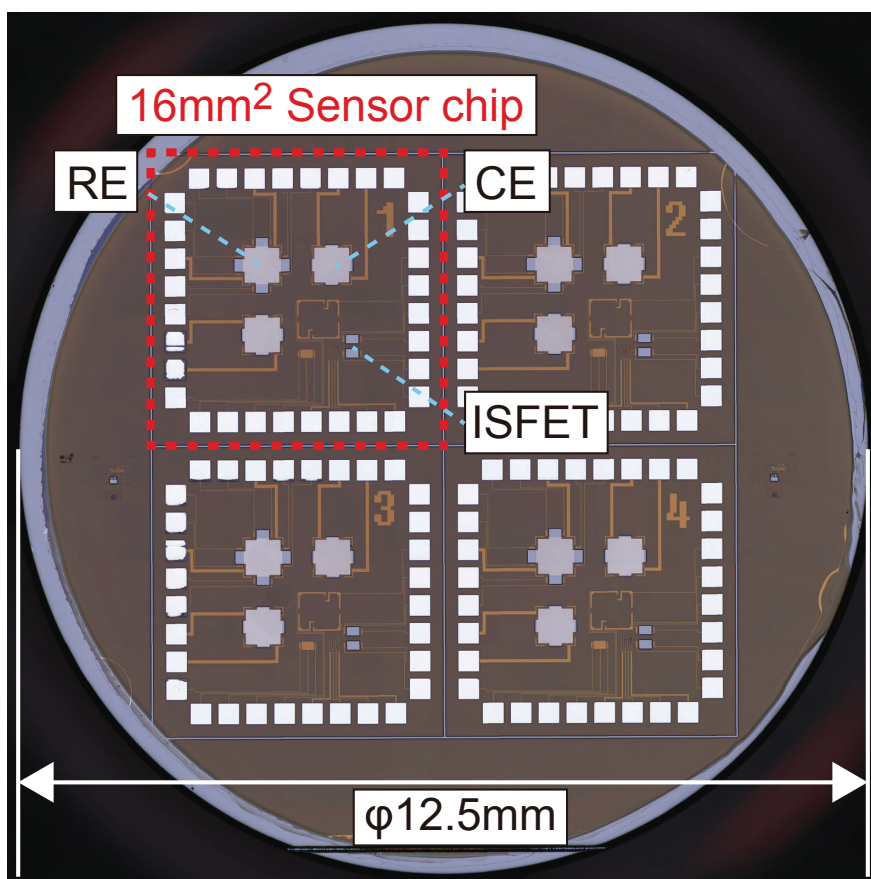


図 3.3 作製したセンサデバイス。直径 12.5mm の Si ウェハに 4 個のセンサチップを作製した。センサチップの大きさは 4mm 角である。



## 3.4 評価

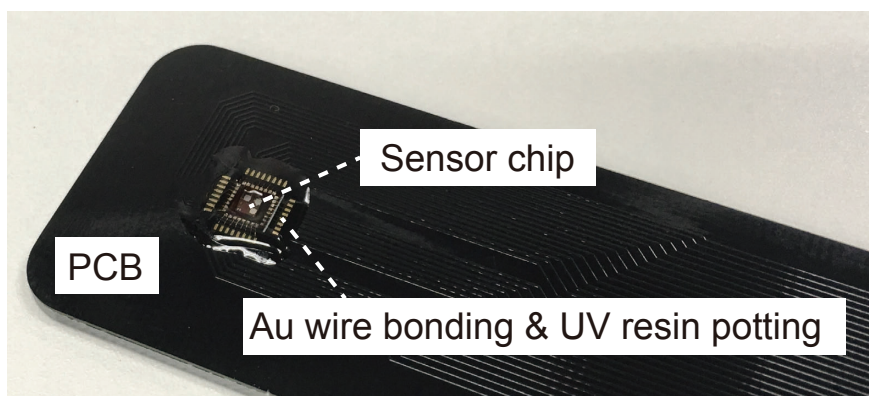
### 3.4.1 評価環境

センサの測定環境を図 3.4 に示す。センサ単体では水中に浸漬することができないため、プリント基板にセンサを実装し、センサプローブを作製した。センサプローブを図 3.4(a) に示す。プリント基板 (FR-4,  $t=1.6\text{mm}$ ) にチップを接着し、チップとプリント基板のパッドを Au ワイヤでワイヤボンディングした。そして、エポキシ系 UV 硬化樹脂を用いたポッティングによってパッドとボンディングワイヤの防水処理を行った。作製したセンサプローブを用いた測定のためのセットアップを図 3.4(b) および 3.4(c) に示す。マグネチックスターラー上に HCl 希薄水溶液が入ったビーカーを設置し、その中にセンサプローブと Ag/AgCl 参照電極を浸漬させた。なお、Ag/AgCl 参照電極は対照評価に用いるためのものであり、本来のセンサの動作には必要とされない。また、RE を用いるときは、Ag/AgCl 参照電極は測定回路から切断されている。

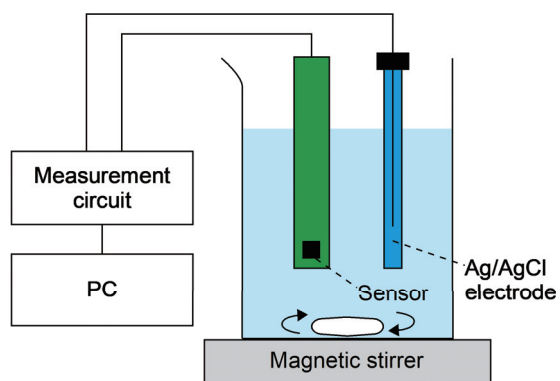
測定回路の概要を図 3.5 に示す。ISFET はソースフォロワ動作を行う。また、オペアンプ (JRC, NJM2119D) によって ISFET の抵抗値が常に抵抗 R と等しくなるようにドレイン電圧が制御される。この回路中の定電流源は定電流ダイオード (CRD) (SEMITEC, E-101) によって実装されている。CRD は  $100\mu\text{A}$ 、抵抗 R は  $10\text{k}\Omega$  としたため、ISFET のソース・ドレイン間電圧は 1V を維持する。つまり、この回路の出力  $V_{out}$  は次式 (3.5) に示す通りとなる。

$$V_{out} = V_{offset} + V_g \quad (3.5)$$

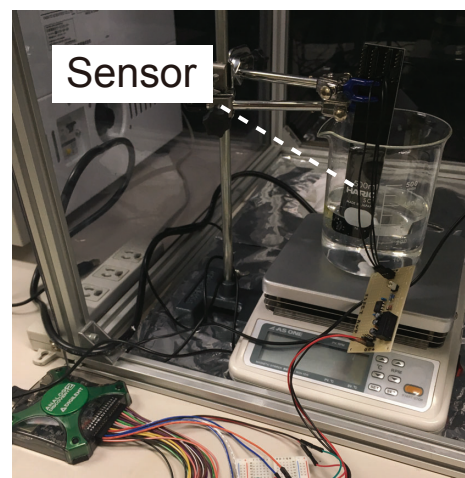
$V_g$  はイオン感応面の電位、 $V_{offset}$  は ISFET のスレッショルド電圧やソース・ドレイン電圧を含む定数要素である。従って、この回路はイオン感応面の電位に追従した出力をする。この実験系を用いて、図 3.1 で示した測定シーケンスを、pH とスターラーの回転速度を変えて測定した。また、pH の制御は NaOH の滴下によって行った。



(a)



(b)



(c)

図 3.4 センサの測定環境. (a) センサチップを実装したセンサプローブ. (b) 測定環境の模式図. (c) 測定環境.

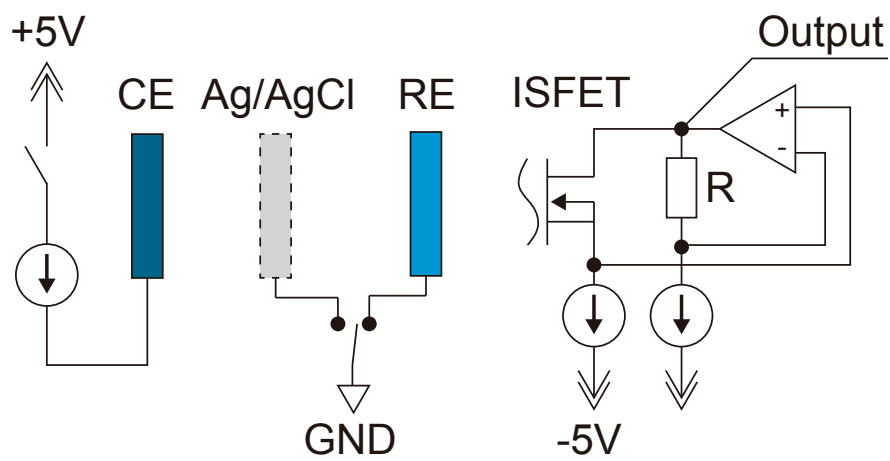


図 3.5 測定回路の概要. 定電流の生成は定電流ダイオード (CRD) を用いている. RE と Ag/AgCl 参照電極はどちらか片方を使うとき, もう片方は測定回路から切断される.

### 3.4.2 評価結果

実験によって得られた pH とセンサ出力の特性を図 3.6 に示す。電気分解前の状態 (図 3.1(a) に該当) での測定, 電気分解後の状態 (図 3.1(c) に該当) での測定, Ag/AgCl 参照電極を用いたときの出力を得た。Ag/AgCl 参照電極を用いた場合の特性から, このセンサは pH に対する約 20mV/pH のイオン感応性を有していることが分かる。しかしながら, ネルンストの式 (2) より想定される値 (約 50mV/pH) よりも低い感度だった。理由として考えられるのは, TEOS プラズマ CVD によって成膜された酸化膜である。熱酸化膜よりも緻密性が劣り, 固定電荷も多いため ISFET の動作を劣化させたと考えられる。電気分解前の RE を用いた場合, Ag/AgCl 参照電極とは反対の特性を示した。従って, 電気分解前の RE は pH の影響を受け, 参照電極として使うことは難しいことが示された。電気分解後の RE を用いた場合, 応答特性は Ag/AgCl 参照電極と近いものになった。従って, 参照電極として利用できる可能性があることが示された。ただし, ばらつきがあるため, ばらつきの改善が今後の課題となる。

pH を 7 として固定したときの, 各スターラーの回転速度における図 3.1 に示した (a)-(d) の一連の流れに要する時間経過と ISFET の出力 (図 3.5 の Output 電圧) を図 3.7 に示す。最初の 10 秒は電気分解前, 次の 10 秒は電気分解中, 以降は電気分解終了後を示している。スターラーが無回転時には, 出力が電気分解前に戻るまでに 600 秒以上要した。そして, スターラーの回転速度が速くなるほど所要時間は短くなり, 900rpm 時には約 50 秒程度になった。これらの結果はまた, 電気分解後しばらく電位を維持し, ある時間が経ったら急激に電気分解前の状態に戻ることを示している。これは Pt の水素吸蔵作用により保持された水素を放出し尽くすまで, 水素分圧が維持されるためだと考えられる。

センサの出力が電気分解直後から電気分解前に戻るまでの所要時間とスターラーの回転数の関連を図 3.8 に示す。この図より, 回転数に応じて所要時間が変化していることが明らかに分かる。電気分解直後に電極に吸蔵されている水素の量が一定であり, 電極表面の水素分圧が一定であると仮定すると, 水素の流出速度は水素の濃度境界層の厚さに依存

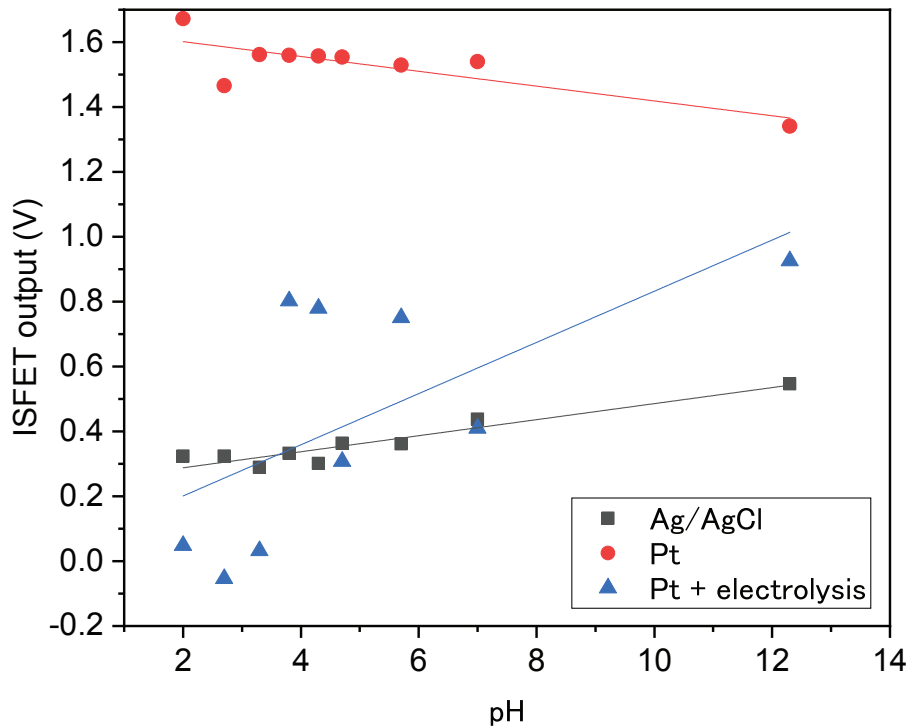


図 3.6 pH に対する出力特性. 電気分解後の RE を用いたセンサ出力は Ag/AgCl 参照電極を用いた場合に近い傾向を示した.

し、フィックの拡散法則によって決まる。従って、センサ出力が元に戻るまでの時間は、溶存水素の濃度境界層の厚さに対応する。濃度境界厚さは電極上の流速で変化するため、このセンサは流速を測定することができる。実験結果は指数関数でフィッティングすることができた。従って、この手法は水流測定の手法として有効であることが分かった。

### 3.5 実験流路を用いた評価実験

作製した水環境センサについて自然環境下での動作を調査するため、実験流路での測定を追加で実施した。主に注目したセンシング要素は流速であり、実験流路の流速を変動させることによる応答特性の変化を調べた。

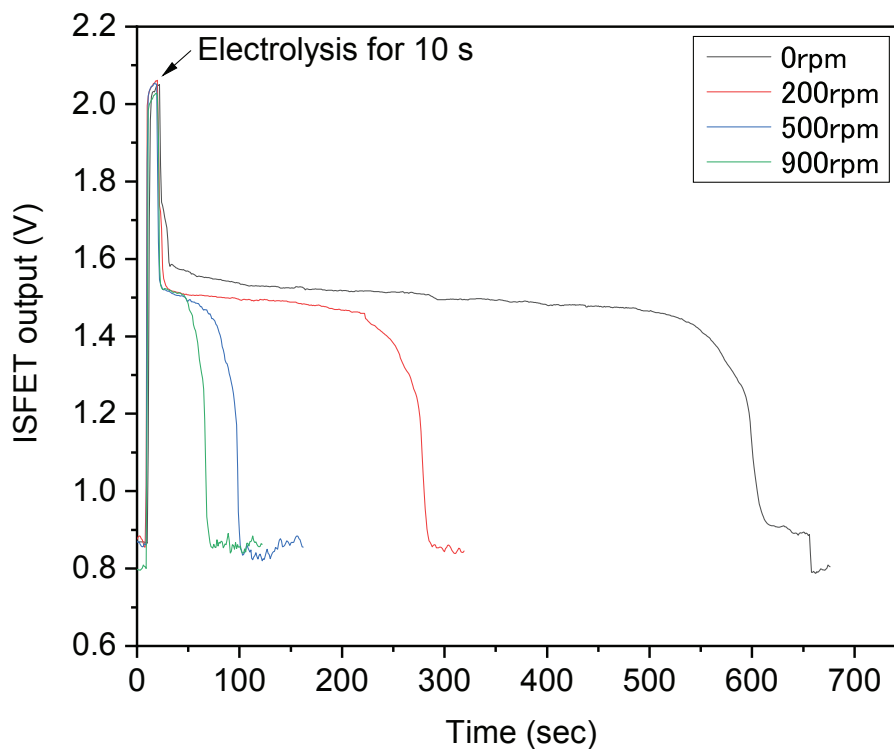


図 3.7 センサ出力の時間経過。マグネチックスターラーの回転速度が速いほどセンサ出力が電流印加前に戻る時間が短くなった。

### 3.5.1 実験手法

センサは図 3.4(a) と同じように加工したものをを用いた。評価回路は ISFET 用アンプと測定装置 (Digilent, Analog Discovery 2), 定電流ダイオード (SEMITEC, E-101) から成る。ISFET 用アンプはオペアンプ (JRC, NJM2119) を用いたソースフォロワ回路であり、出力電圧は ISFET のイオン感応膜電位に追従する。Analog Discovery 2 は ISFET 出力のロギングをしつつ、アンプへの電源供給および電極への電流印加を行う。電極へ印加される電流は定電流ダイオードによって  $100\mu\text{A}$  に固定されている。電極は 2 枚用いる。電極の 1 枚 (カソード電極) は測定回路の GND に接続されており、基準電極となっている。もう 1 枚 (アノード電極) は電極間で電気分解を行うための電極で、電気分解中は正電圧が印加される。電気分解を行うと、カソード電極には水素が発生する。電極は

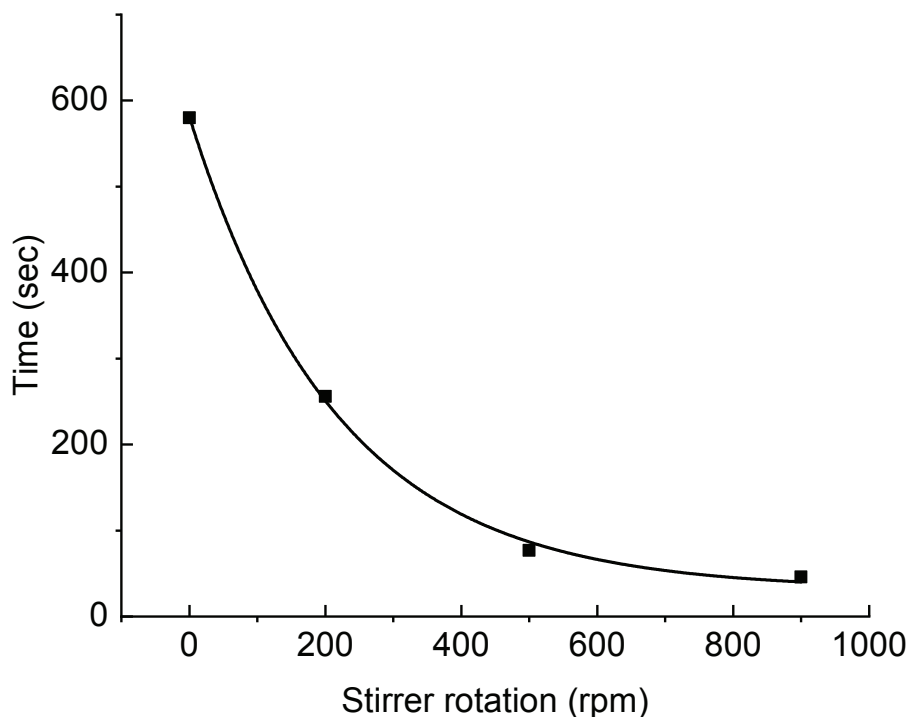


図 3.8 スターラー回転数とセンサ出力が電流印加前に戻るまでの時間の相関。特性は指数関数でフィッティングすることができた。

Pt 製であるため、水素が吸着すると電極表面のポテンシャルが変動する。実験では 1 回の流速測定につき電気分解は 10 秒間行った。測定対象の水の pH が一定の場合、ISFET と基準電極は一定の電位差を保つため、ISFET の出力は基準電極のポテンシャルに追従する。また、電気分解を行って発生した水素が流失するまでの時間は、周囲の流速に依存すると思われる。従って、ISFET の出力が電気分解前に戻るまでの時間を計ることで、センサ表面の流速が測定できると考えられる。センサの動作検証を行った実験流路は、測定地点と流量を変更することで所望の流速を得ることができる。作製したセンサデバイスと市販の流速センサ (KENEK, VE10) で流速測定を行った。実験環境を図 3.9 に示す。

### 3.5.2 実験結果及び考察

実験結果を図 3.10 に示す。10 秒間の電気分解終了直後を 0 秒とした。流速計の測定値と ISFET の出力が一定値になるまでの時間との相関を示したものを図 3.11 に示す。ま



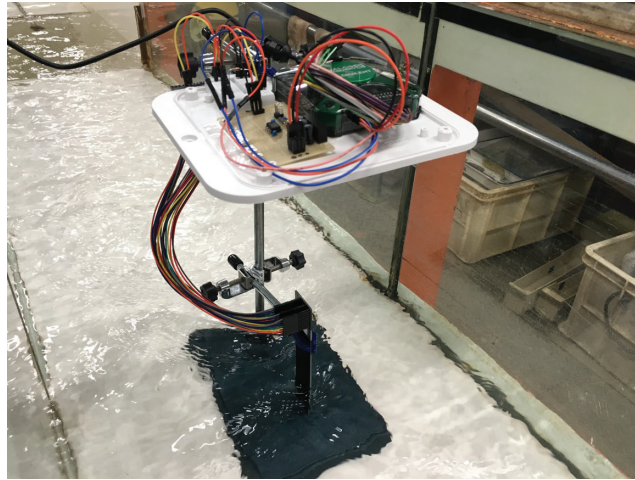


図 3.9 流速センサの実験環境.

た，図 3.11 より得られた最小二乗法によって得られた関数の傾きおよび決定係数  $R^2$  を表 3.1 に示す． $R^2$  が 1 に近い値を示したことから，相関性が非常に高いことが分かった．また，20.6cm/sec のプロットは全て点が同程度にシフトしている．これは VE10 の測定誤差が大きかったことを示しており，このセンサの実際の  $R^2$  はより良好であると考えられる．従って，この方式は流速センサとして利用が有望であると言える．

表 3.1 それぞれの電圧に対する線形フィッティングの結果.

	1.5V	1.6V	1.7V	1.8V
傾き	-0.55	-0.84	-1.13	-1.39
$R^2$	0.95	0.98	0.96	0.94

また，電気分解終了後の数秒間を拡大したものを図 3.12 に示す．この図より電気終了直後，1 秒前後電圧を維持していることが分かる．これは，Pt 電極の水素吸蔵作用によって電極表面における水素分圧の飽和が持続したものであると考えられる．この応答特性を利用することでセンシング時間の短時間化や他のセンシング項目の実現ができる可能性がある．



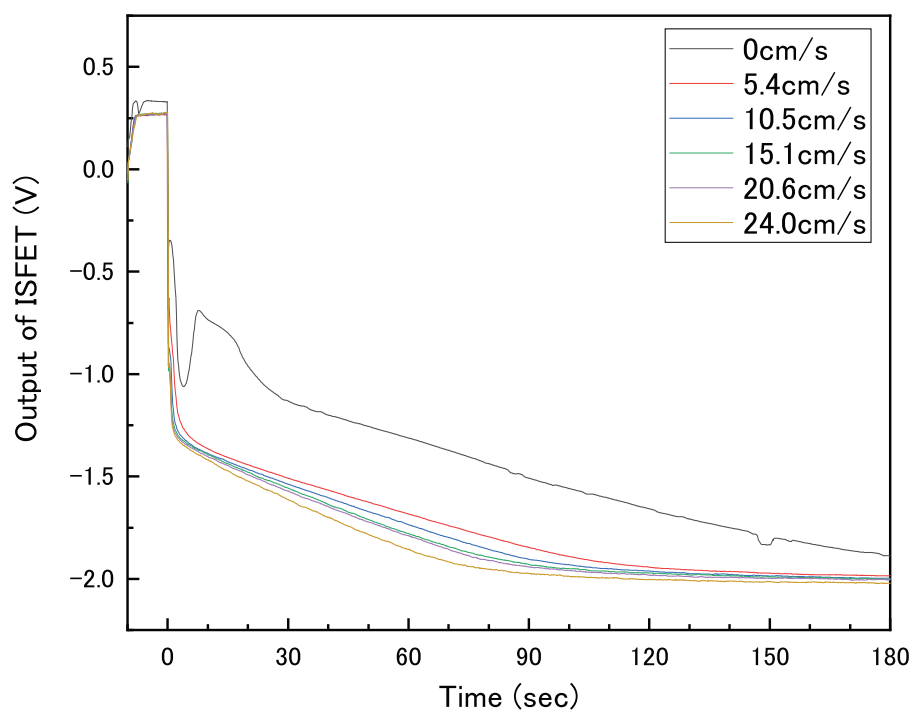


図 3.10 流速センサの測定実験結果.

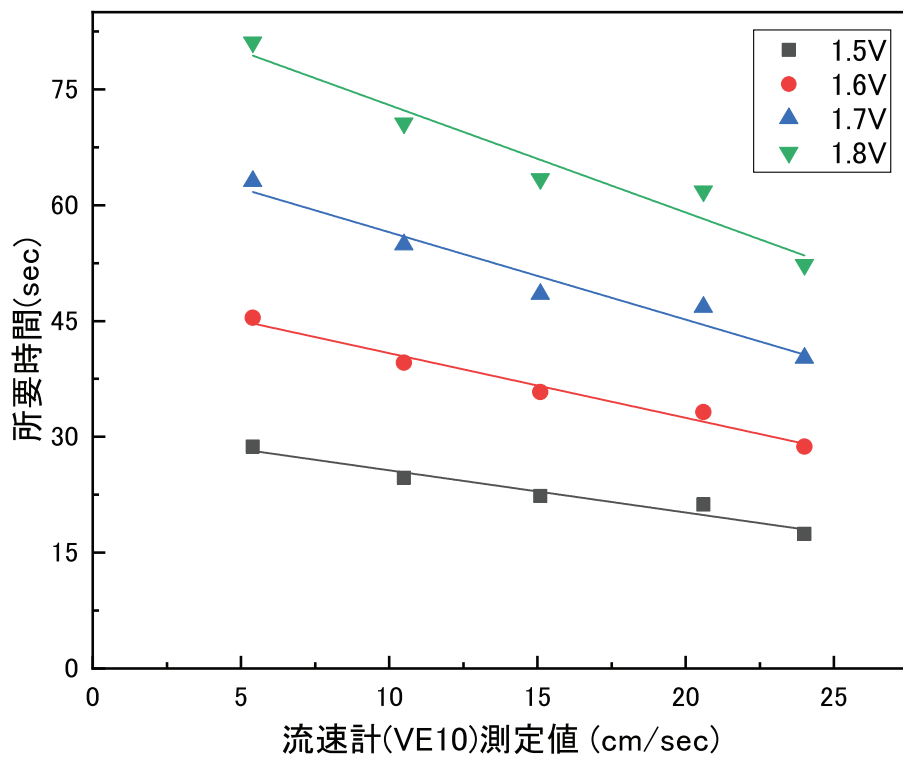


図 3.11 流速計の測定値と ISFET 出力が一定値 (1.5V, 1.6V, 1.7V, 1.8V) になるまでの時間の相関.

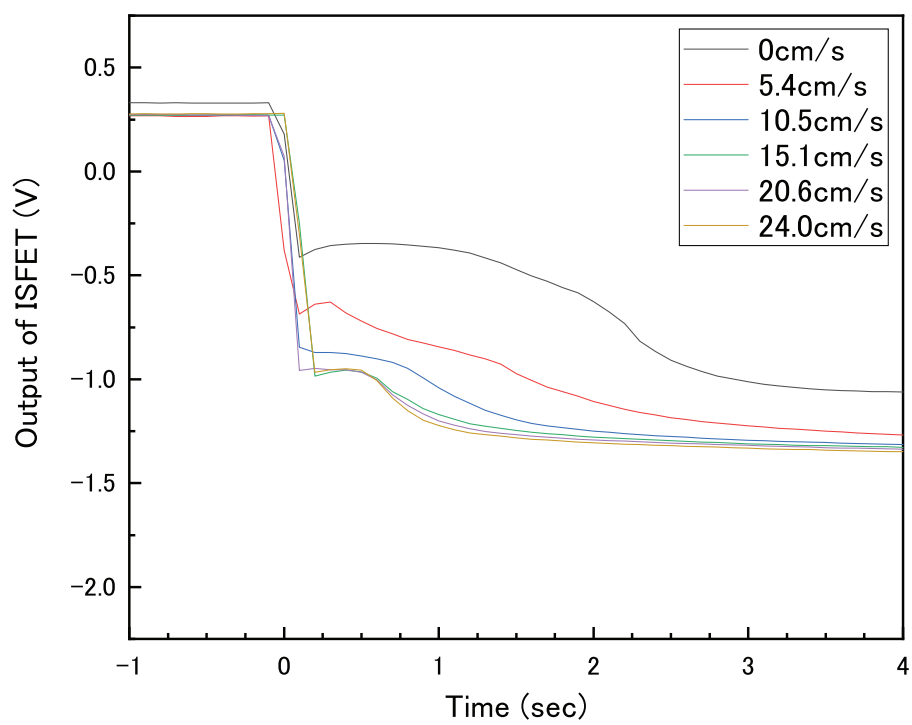


図 3.12 ISFET の時間変化 (電気分解終了後 4 秒間を拡大).

## 3.6 結論

ISFET と電気分解によって構成された Pt 参照電極によって pH と流速を同時に測定するセンサを作製した。電気分解によって構成された Pt 参照電極を用いることで、Ag/AgCl 参照電極に近い結果を得ることができた。これによって、pH センサを外部参照電極無しに 1 チップで構成できる可能性を見いだすこともできた。また、水の電気分解後の状態が電気分解前の状態に戻るまでの時間を測定することで、流速センサとして用いることが可能であることを示した。この流速センサは電極で電気分解を行うことで発生、吸着させた水素が水流によって流失する時間を計測することで機能する。また、水素の吸着、離脱は ISFET の出力によって間接的に把握することができる。実験流路での測定を行った結果、ISFET の出力が一定の値に戻るまでの時間と流速には線形相関があることが分かった。この実験により、ISFET と電極で構成されるデバイスが流速も測定することができる複合センサとして動作できることを示した。ISFET と電極のみで多くの測定項目に対応することができるため、このセンサの構成は大量のセンサを必要とする水質モニタリング用センサネットワークに適していると考えられる。

## 第 4 章

# センサデバイスのインターフェイス に関する検討

### 4.1 背景

センサから得られた情報を利用するには，情報を処理する場所までネットワークを用いて転送しなければならない．近年は全ての装置をインターネットに接続する，所謂 IoT (Internet of Things) の考え方が広まっており，センサネットワークもインターネットへの接続を前提とする場合が多い．インターネットを用いたデータ転送を行うには，インターネットのプロトコルスイートに対応させる必要がある．インターネットのプロトコルスイートについて説明する際によく言及されるのが OSI 参照モデル (ISO/IEC 7498) である．物理層からアプリケーション層までプロトコルが積み重なっていることから，プロトコルスイートはプロトコルスタックとも呼ばれる．近年のセンサデバイスは集積化が進み，センサ素子，アンプ等アナログ回路，ADC などのアナログフロントエンド，外部と通信を行うインターフェイス回路が 1 個のチップ内に収まっているのが普通となっている．しかし，センサデバイス通信インターフェイスに TCP/IP のようなインターネットのプロトコルスイートに対応させることは，処理用力，費用，消費電力などの観点から非現実的である．多くの場合，集積化センサが有するインターフェイスにはシリアルペリフェラルインターフェイス (SPI) や Inter-Integrated Circuit (I2C) が用いられている場合が多

い。これらのインターフェイス仕様は大多数のマイクロコントローラが対応しており、デジタル機器内部の内部バスとして多用されている。また、これらのインターフェイス上で動作する通信プロトコルとして、System Management Bus (SMBus)[33] や Power Management Bus (PMBus)[34] などもある。一部のセンサチップはこのような上位プロトコルに対応していることがあるが、多くの場合独自実装のインターフェイスを有している。

集積化されたセンサデバイスの事例として 3 軸加速度センサの ADXL345 (Analog Devices) [35] を示す。このセンサ IC の内部は図 4.1 に示すようになっており、MEMS センサ、センシング回路、ADC、コントローラ、電源などが組み込まれている。また、外部のマイクロコントローラ等との通信は図 4.2 のように行われる。多くのセンサはこのセンサと同じように、アドレスビットを送るとそれに対応したデータビットが送られてくるようになっている。しかしながら、このアドレスビットの標準化は行われていない。センサの利用数は年々増えており、トリリオンセンサと呼ばれるありとあらゆる場面で大量のセンサが用いられる時代が到来すると言われている [36]。今後様々なセンサデバイスが少量多品種で作製されるようになると、その都度ソフトウェア開発を行うことは無視できない手間となると考えられる。

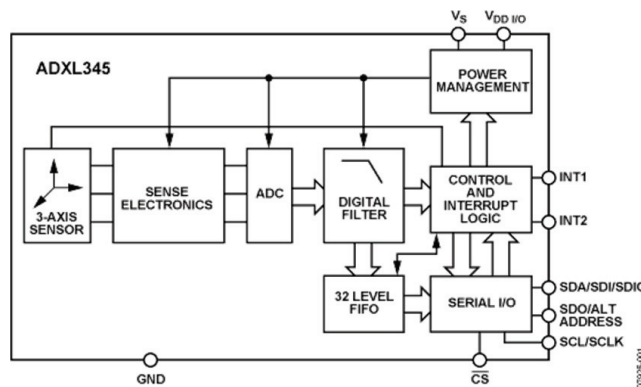


図 4.1 ADXL345 のブロック図 [35]

センサに現在用いられるプロトコルおよび通信仕様として用いられているものについて紹介する。IEEE 1451.4[37] はセンサに情報を付加するための仕様である。TEDS

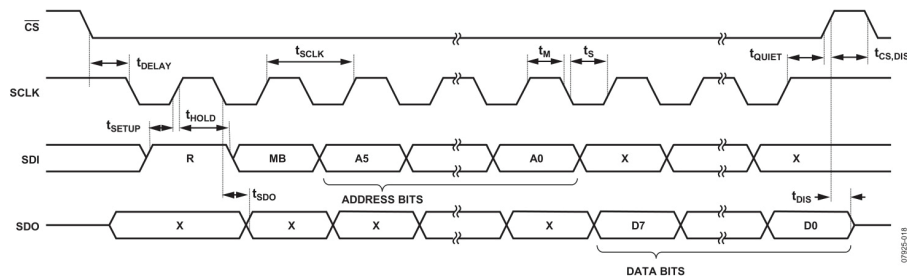


図 4.2 ADXL345 の SPI 通信における読み出し時のタイミングチャート [35]

(Transducer Electronic Data Sheet) と呼ばれる情報を得ることができるデジタルインターフェイスを有していることから、この仕様に対応したセンサは「TEDS センサ」とも呼ばれる。TEDS にはセンサの個体情報や仕様が格納されており、センサをプラグアンドプレイで使用できるようになっている。なお、IEEE 1451.4 のセンサ出力はアナログであり、TEDS のやりとりにのみデジタル通信を用いる。より高位のレイヤでは、コンシューマ分野では OCF (Open Connectivity Foundation) Specification[38] などといった IoT 装置におけるメーカー間の差異を吸収することで装置利用の利便性の向上を図る仕様も存在する。産業分野では IO-Link[39] や EtherCAT[40] などといった仕様が用いられている。また、スマートフォンの中に含まれているセンサは機種によって異なるが、センサへのアクセスをオペレーティングシステムが管理することにより、開発者は API を用いてセンサの違いを気にすることなく物理量を得ることができる。これらの仕様はセンサ IC そのものを実装するには高度すぎるものであるが、デバイス定義の仕組みや通信プロトコルの取り決めなどは限定的に取り入れられるものもあると考えられる。センサ IC のインターフェイス仕様が決まっていれば、コントローラがそのセンサを使用することが容易になる。そこで、センサ IC (センサモジュール) とマイクロコントローラ間等で汎用的に用いることができるインターフェイス仕様およびデバイス定義仕様の検討を行った。

## 4.2 インターフェイス仕様の検討

センサデバイスはできる限り小型で低消費電力であるのが望ましく、複雑な処理を行うことはできない。先述した通り、多くのセンサデバイスのインターフェイスは、内部へのレジスタアクセスを行っているものが多く、この処理と同程度か少し付け加える程度の負荷に抑える必要がある。また、センサデバイスが単体でインターネットに接続されることは普通は行われず、何かしらのゲートウェイとなる装置を介している。例えばセンサネットワークであれば、センサからの情報はまずそのセンサノードのコントローラに送られる。従って、センサ IC のインターフェイスが共通化されれば、コントローラは情報の転送を容易にできるようになる。

インターフェイスの概念的な設計思想は、図 4.3 に示すように複数の既存既存プロトコルから共通のモジュール内のメモリにアクセスする手段を提供することである。デバイス内には 7 ビット (0-127) の番地を持つメモリ領域を持っており、そこにアクセスすることで情報の送受信を行う。この番地のことを「ポート」と呼称する。ポートには機能が決まっているものもあれば、自由に定義できるものもある。機能が定まっているものの代表例としては、デバイスの ID を格納するポートや、「無信号」ポートが挙げられる。ID ポートはデバイスの種類や仕様を把握するために必要となる。無信号ポートは、SPI などのデータが無くては送らなければならないプロトコル上に実装したときに用いる。

開発者が扱いやすいデータというのは、データ構造がきちんと定義されていて、ビット演算などを用いなくても所望のデータを取り出せる物である。また、よく用いられているデータフォーマットを利用することが、開発者への負担軽減につながる。JSON 形式 [41] は 2006 年に JavaScript の仕様をベースとしたデータ記述フォーマットであるが、近年は IoT におけるデータ表現のデファクトスタンダードとして用いられている。また、この形式の読み込みは大多数のプログラミング言語が対応しており、開発者はデータをインポートするだけで内部データにアクセスできる。従って、センサが JSON オブジェクトを出力するとセンサを用いたシステムの開発は非常に簡単なものとなる。しかし、センサチップでは JSON の生成処理は複雑になりすぎるため好ましくない。そこで、ゲート



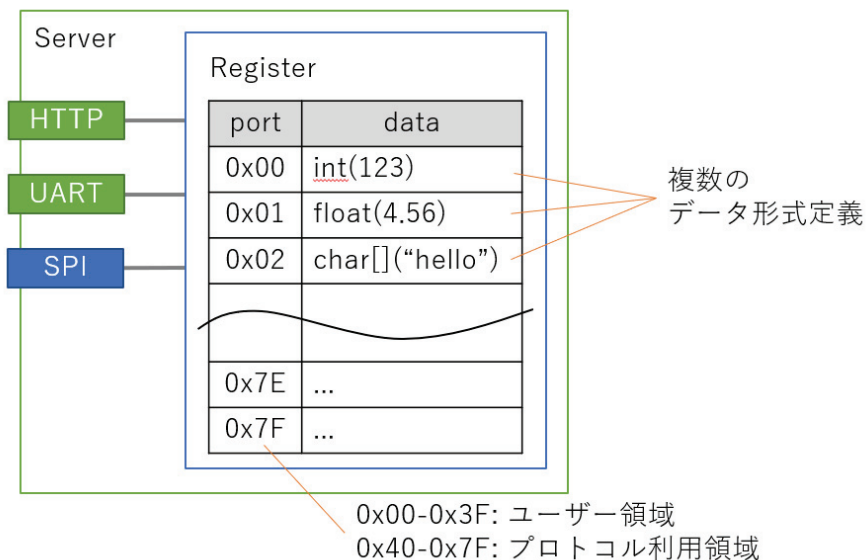


図 4.3 デバイス内のインターフェイス構成

ウェイで JSON 形式へのデータ変換を行わせることにした。センサからの通信はできる限り単純な仕様、ゲートウェイからの通信は JSON ベースの通信を行う。また、デバイスの仕様を把握する仕組みも必要である。よく行われているのは、センサデバイスに構成情報を添付する方法である。プロトコルによっては構成情報のデータフォーマットが規定されている。例えば、IO-Link であれば IODD と呼ばれるフォーマットが存在する。ところで、コントローラは大体何かしらインターネットに接続する手段を有している。直接接続しているものもあるし、設定時に PC やスマートフォンを介して間接的に接続していたりする。コンピュータに組み込まれているソフトウェアがインターネット回線を用いて自動更新するように、コントローラがセンサの情報を求めてインターネットにアクセスすることで、構成情報のダウンロードを行ってしまえば、手動で構成情報ファイルをインポートする必要もなくなる。そこで、センサデバイスの構成情報は Web サーバにリポジトリ構築し、そこにアクセスすることで得るようにした。構成情報は図 4.7 に示す通り、コントローラから得られるデータと同じ、JSON フォーマットで記述されている。

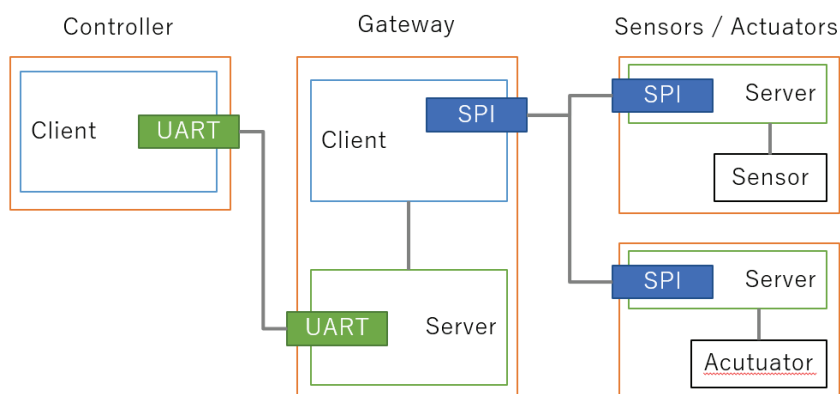


図 4.4 ゲートウェイを介したインターフェイス変換

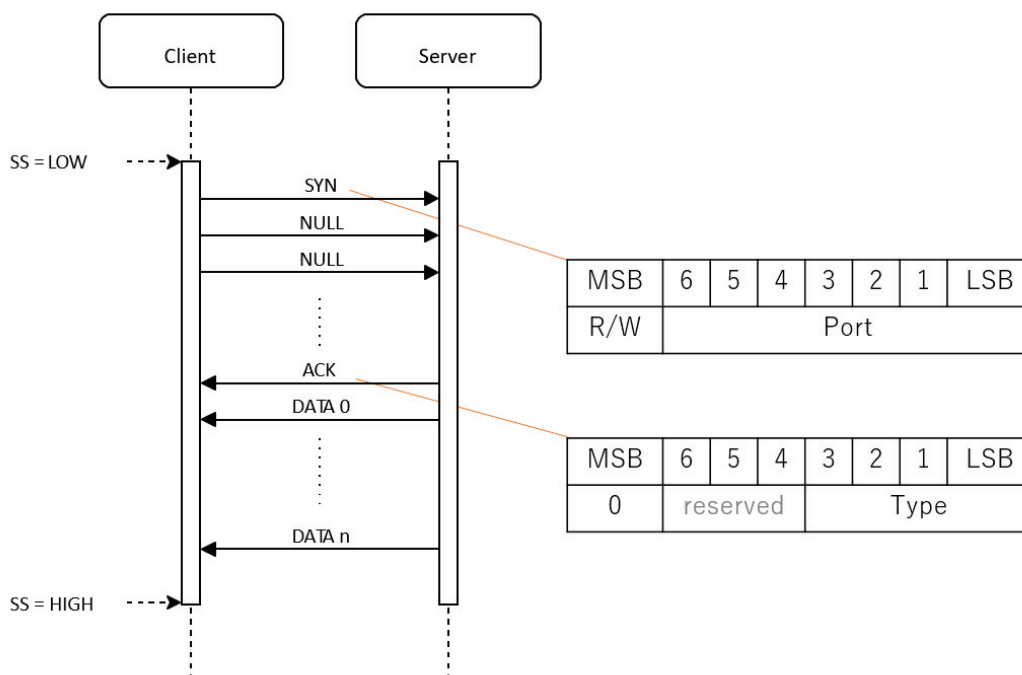


図 4.5 センサ-ゲートウェイ間で用いるバイナリ通信のシーケンス図

### 4.3 インターフェイス仕様の提案

以上のコンセプトをまとめた、組み込み機器用通信インターフェイス仕様「TURIP (Tiny Universal Robot Interface Protocol)」を提案する。TURIP は、電子モジュール

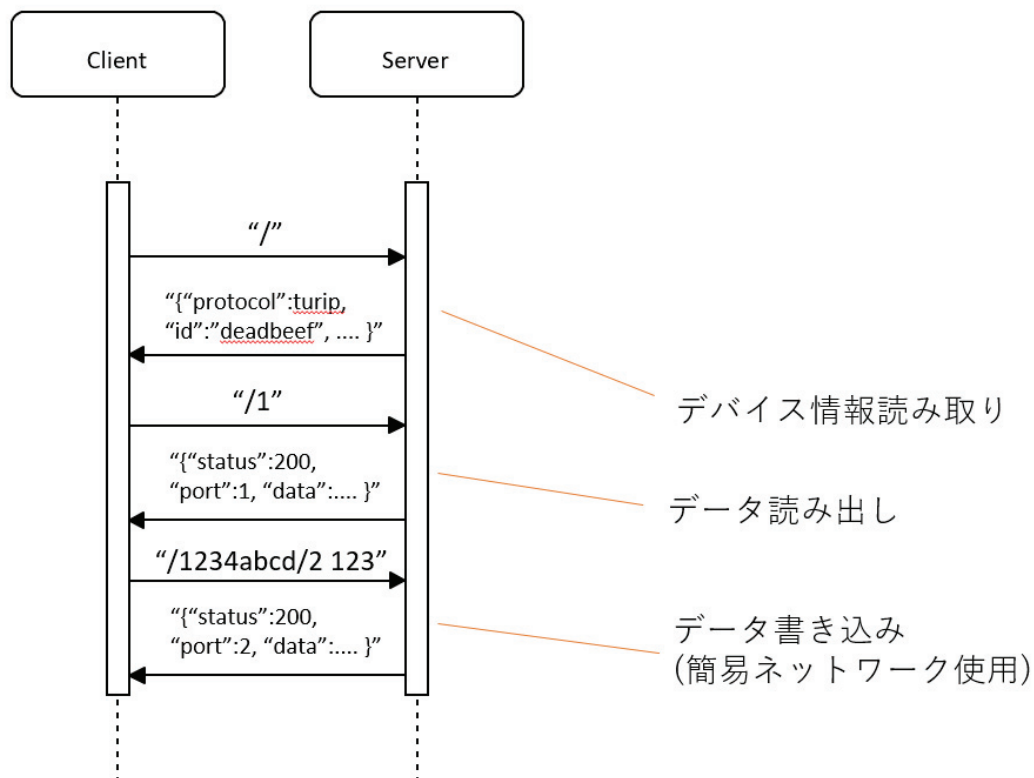


図 4.6 ゲートウェイ-コントローラ (PC 等) 間で用いる JSON を利用した通信のシーケンス図

```

{"model": "1001", "name": "TURIP pot LED", "interface":
["spi"], "description": "TURIP pot full color LED module.",
"port": [{"number": 1, "name": "red", "description": "Output of
LED Red (0-255).", "permission": "RW", "type": "int16"}, ...
  
```

図 4.7 デバイス定義の例

との通信を簡単化するためのインターフェイス仕様で、開発者の学習コストを最小限に抑え、組み込み機器開発をより簡便にすることを目的としている。TURIP は複数の既存プロトコルからの同一のメモリ領域、変数へのアクセス方法を定義するもので、特に、センサの数値データなどといった小容量のデータのやりとりに適している。また、TURIP は複数のプロトコル間のブリッジとなることができる。また、非常に軽量なため、対応した電子デバイスは安価なマイクロコントローラ等で実装できる。

### 4.3.1 TURIP が対応するデータ形式

TURIP では, 予め決められたデータ形式 (データ型) を扱うことが可能である. データ型の種類と名称は表 4.1 に示す通りであり, 以降はこの名称を用いる.

表 4.1 TURIP の定義するデータ型

名称	仕様
bool	ブール型
uint8	符号無し 8bit 整数型
int8	符号付き 8bit 整数型
uint16	符号無し 16bit 整数型
int16	符号付き 16bit 整数型
uint32	符号無し 32bit 整数型
int32(int)	符号付き 32bit 整数型
uint64	符号無し 64bit 整数型
int64	符号付き 64bit 整数型
float	単精度 (32bit) 浮動小数点型
double	倍精度 (64bit) 浮動小数点型
string	テキスト
bin	バイナリ

### 4.3.2 ポート

TURIP は TURIP デバイス内部に構築された「ポート」にアクセスすることでデータ交換を実現している. ポートにはそれぞれにデータが格納されている. ポートの範囲は 0 から 127 までで, 機能が割り当てられている.

### アプリケーション領域

アプリケーション領域は、開発者が自由に定義して利用できる領域である。領域は 0x00(0) – 0x3f(63) である。

### システム領域

システム領域には TURIP の動作に必要な設定情報が含まれている。領域は 0x40(64) – 0x7f(127) である。

表 4.2 システム領域の暫定ポート定義

ポート	型	R/W	機能
0x40(64)	uint32	RO or RW_LOCK	TURIP デバイスの型番.
0x44(68)	uint32	RO or RW_LOCK	TURIP デバイスのシリアル番号. 未設定の場合、0 となる.
0x48(72)	uint32	RO	SPI の最大速度 [bps]. SPI インタフェイスが無い場合は 0 とする.
0x4C(76)	uint8	RO	SPI における 1 バイト 送受信時に最低限遅延させなければならない時間 [us].
0x50(80)	uint32	RO	I2C の最大速度 [bps]. I2C インタフェイスが無い場合は 0 とする.
0x54(84)	uint8	RW_LOCK	I2C アドレス (0-127).
0x58(88)	uint32	RW_LOCK	UART のボーレート [bps]. UART インタフェイスが無い場合は 0 とする.
0x5C(92)	uint8	RW_LOCK	UART の複数接続機能の有効・無効設定. 有効: 1. 無効: 0.
0x7B(123)	uint8	RO	デバイスのバージョン.
0x7C(124)	uint8	RO	TURIP のバージョン.
0x7D(125)	uint8	RW	0x55 が格納されるとロックされた設定データ (RW_LOCK) を変更できるようになる.
0x7E(126)	uint8	RW	0x00 が格納されるとモジュールはリセット動作を行う. それ以外の値は何もしない.
0x7F(127)	uint8	-	0xff: 無信号. 0x7f: データ待機.

### 4.3.3 デバイス定義情報の管理

ポート 64 を参照すると、デバイスの型番を得ることができる。この型番からデバイスの仕様を得る仕組みを用意した。デバイス仕様を集積したデータベースを有する Web サーバを構成し、そこへ型番を用いてアクセスすることによって仕様を JSON 形式で得られるようにした。これによって、使用方法が不明なデバイスについてもサーバに問い合わせることで使用することができる。また、仕様を自動参照させ、自動的にシステムを構築するといった用途も考えられる。

## 4.4 結論

本章ではセンサからの信号を収集するための仕様について提案した。IoT/AI が本格化していく今後において、少量生産された特殊センサを容易に運用できる仕組みが必要となってくると考えられる。そこで、センサおよびセンサノードのインターフェイスに適した仕様 (TURIP) を考案した。この仕様は、センサチップとの通信は最低限のバイナリデータによるもので、マイクロコントローラを搭載するデバイスとは JSON 形式を主としたテキスト通信を行うものである。また、デバイスの仕様はインターネットからの取得できる。次章ではこの仕様を用いたセンサノードについて報告する。

## 第 5 章

# センサノードおよびセンサネットワークの構築

### 5.1 背景

湖沼環境のモニタリングを行うことは、水産資源の保護や、住環境の保全の観点から重要である。湖沼環境のモニタリングの方法として、ワイヤレスセンサネットワーク (WSN) を用いることは、リアルタイムに観測できることから環境の異常の早期発見に非常に有効な方法である。WSN の構築には、多くのセンサノードが必要とされるため、一つあたりの製造および運用コストは極力低減する必要がある。運用コストを低減するには、それぞれのセンサノードは長期間単独で動作し続ける必要がある。そこで複数の通信方式について検討し、実際にセンサノードを作製し、運用テストを実施した。

### 5.2 各種無線方式の検討

#### 5.2.1 3G 回線型センサネットワーク

3G 回線型の特長は単独で動作可能である点である。センサノードのシステム構成を図 5.1 に、内部の電子デバイスの構成を図 5.2 に示す。センサと電源管理モジュールは前章で提案したインターフェイス仕様を有している。また、センサノードの外見は図 5.3 に示



す通りである。フロートと一体となっており、単独で湖沼に設置できるようになっている。このセンサノードに搭載したセンサ素子を図 5.4 に示す。測定項目は、電気伝導度、水温、日照量である。当時半導体製造プロセスを用いてセンサを作製できる手段を有していなかったため、市販のセンサを手作業で実装した。また、電気伝導度計は生基板を電極として用いた。実際の測定環境は図 5.5 に示す通りである。1 週間の測定では、図 5.6 の結果をリアルタイムで得ることができた。しかしながら、3G 回線の利用はイニシャルコストおよび回線コスト、さらには消費電力が大きくなるため、バッテリー等の電源部品の大型化が起きてしまい、多数配置には最適ではなく、少数設置に向けた方法だと考えられる。

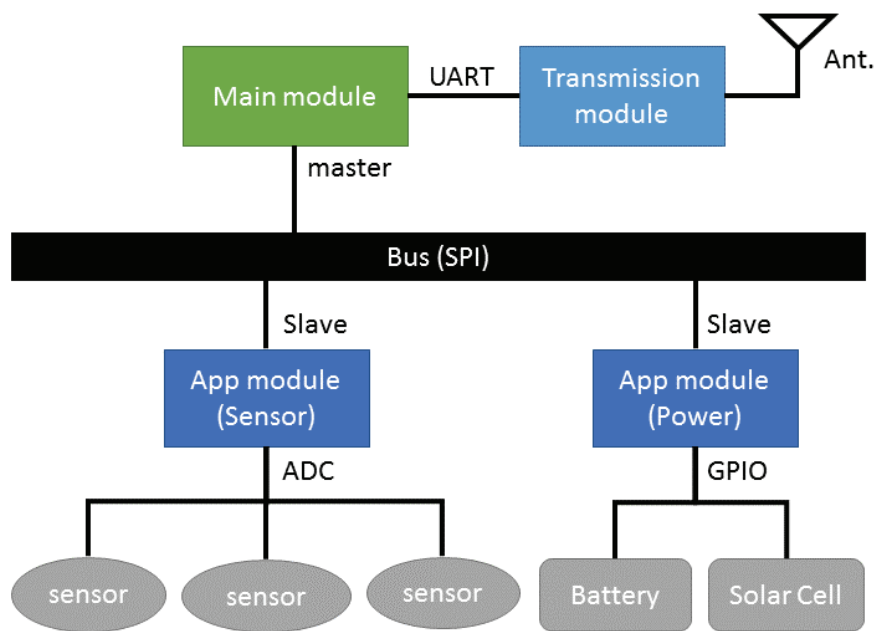


図 5.1 センサノードの構成図

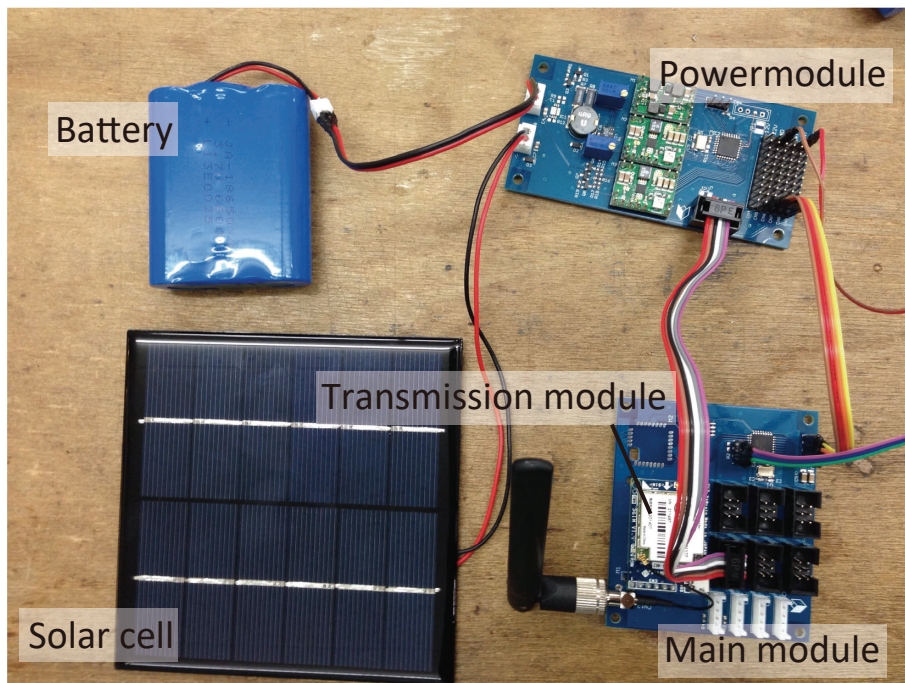


図 5.2 センサノード内の電気系統

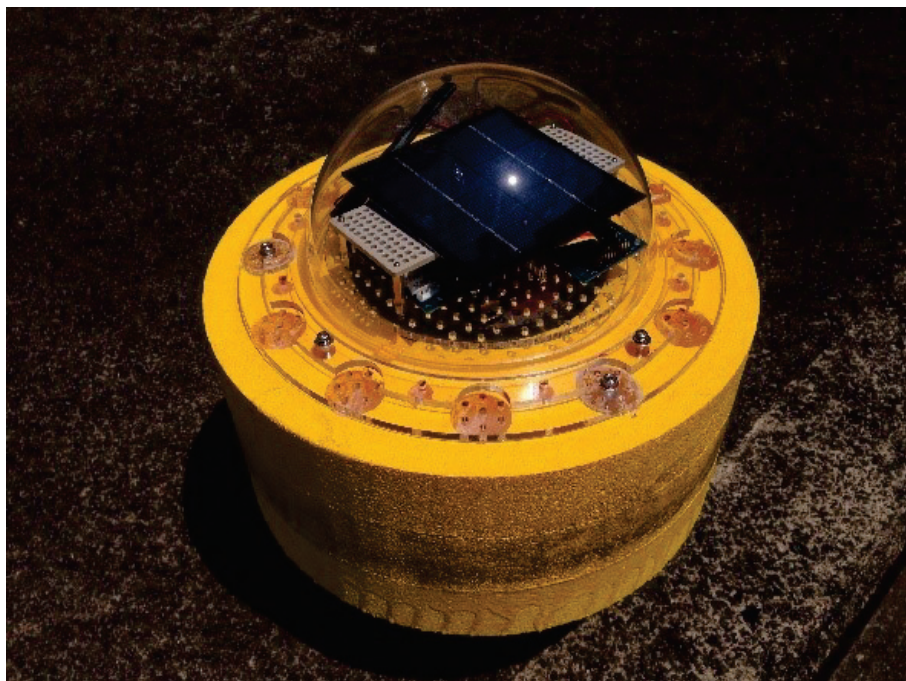
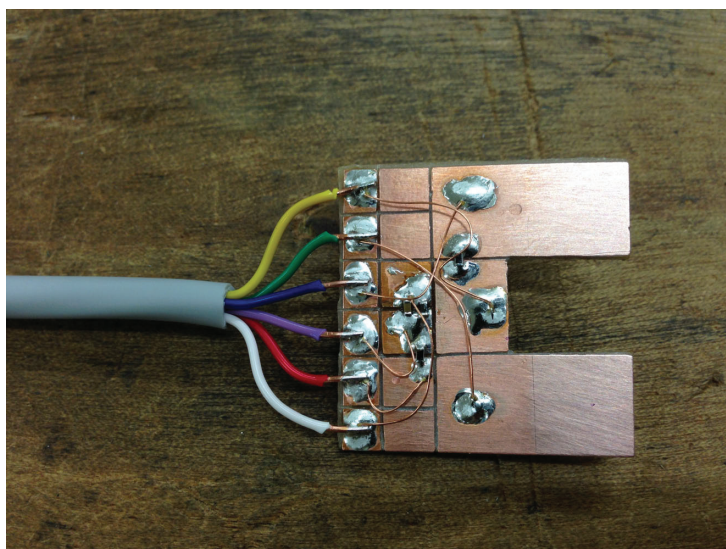
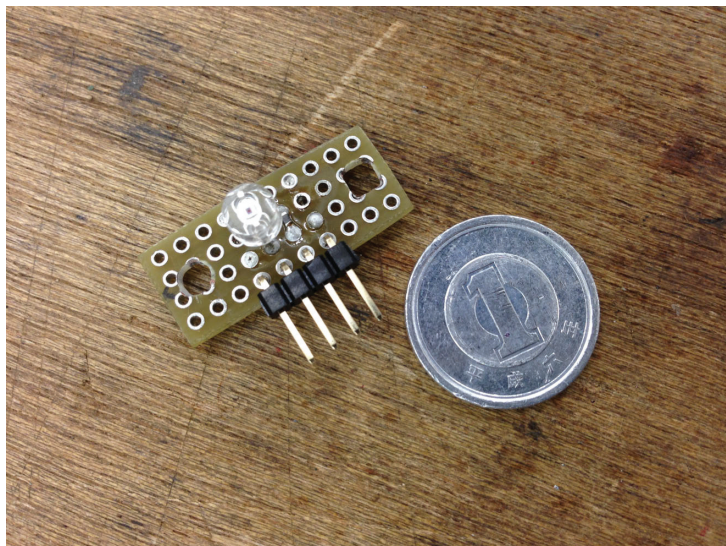


図 5.3 センサノード外観



(a) 電気伝導度および水温センサ



(b) 照度および温度センサ

図 5.4 試作した搭載センサ





図 5.5 実環境試験の様子

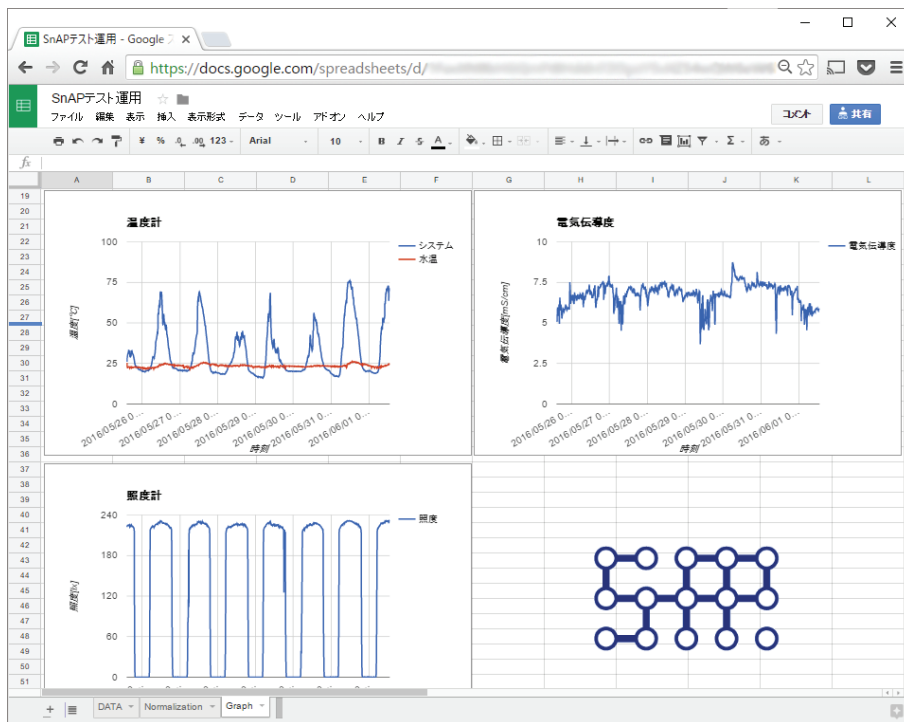


図 5.6 センサノードより得られた測定結果

## 5.2.2 メッシュネットワーク型センサネットワーク

メッシュネットワークの特長は、センサノード1つあたりのコストを削減できる上、多段無線通信によって広範囲での通信を可能としている点である。作製したセンサノードの内部写真を図 5.7 に、構成図を図 5.8 に示す。センサノードは機能の中核となるセンサや通信機の他に、センサノードの制御を行うプロセッサ、Li-ion バッテリー、太陽電池、充放電コントローラを有している。また、多くの機能を1枚の基板上に実装することで、部品点数を減らすことを試みた。ただし、センサ部分は容易に取り替えが可能なように、モジュール化されて分離されている。

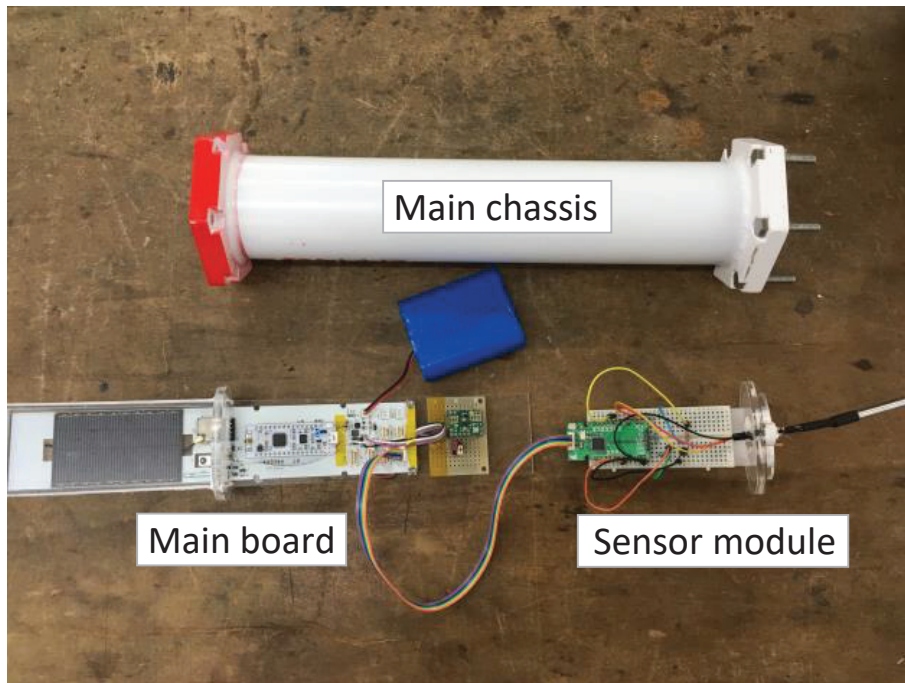


図 5.7 センサノードの構成

センサノードには IEEE 802.15.4 に準拠した通信モジュール (モノワイヤレス, TWELITE) が搭載されており、センサノード間およびセンサ-ゲートウェイ間のネットワークを構築されている。ゲートウェイは 3G 回線によるインターネット接続機能を有しており、センサノードに代行してデータをアップロードする。センサノードから送信さ

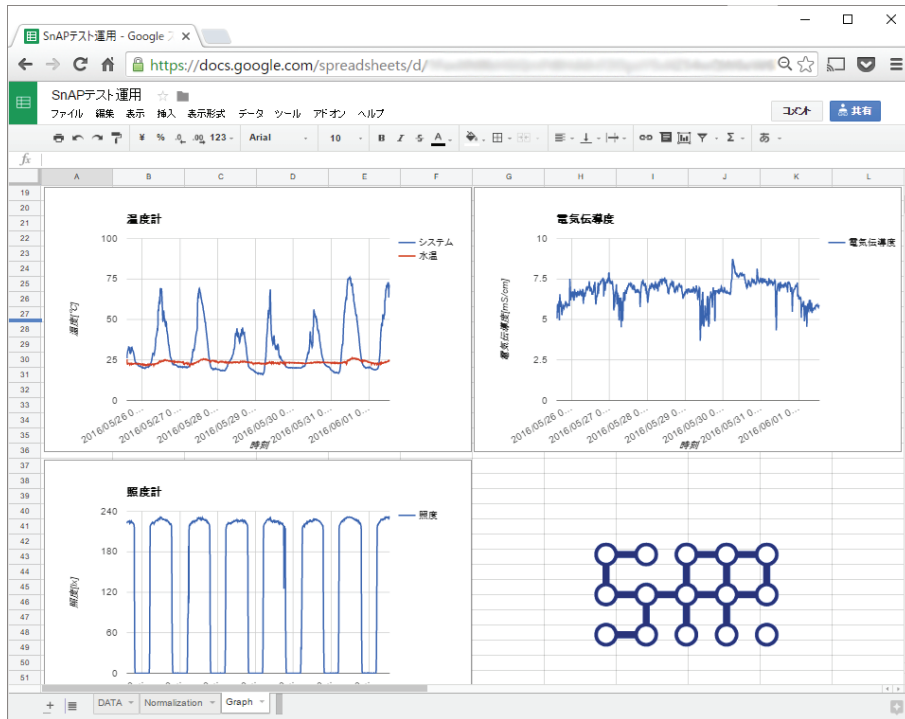


図 5.8 センサノードの構成図

れるデータは JSON 形式である。データにはセンサの値の他に、発信元センサノードの特定ができるように ID を含んでいる。ゲートウェイからサーバへは、HTTPS を用いている。そして、ゲートウェイは、サーバ上の WebAPI にセンサノードから受信したデータを POST する。サーバは受け取った情報にタイムスタンプを付加して蓄積する。保存されるデータは、センサノードから送られてくる JSON フォーマットを維持する。今回の WebAPI の実装には GoogleAppsScript を、データベースには GoogleSpreadSheet を用いた。センサネットワークの構成を図 5.9 に示す。

センサノードを実際の湖上に投入し、動作試験を行った (図 5.10)。測定は、鳥取県の東郷湖で実施した。センサノードからは 10 分間隔でデータが送信された。センサは 12 時から翌 6 時までデータを送信した。データ送信が途切れたのはバッテリー切れだと思われる。これは、メッシュネットワークの無線は常に動作していなければならない、電源消費量が大きかったためである。受信したデータを同じ場所に設置したデータロガーのデータと比較した。比較の結果、これらのデータには十分な相関があることを示しており、センサ

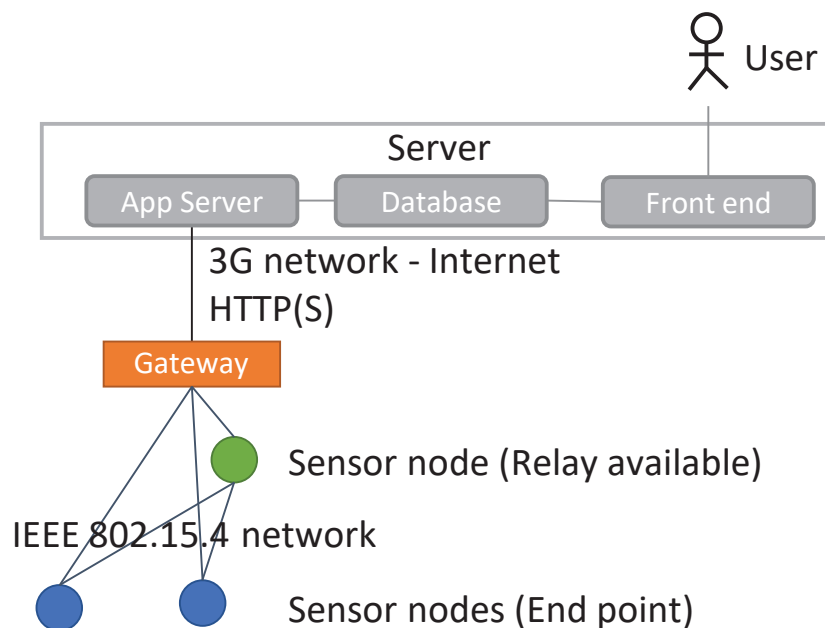


図 5.9 センサネットワーク構成

ノードは WSN を通して有効なデータを送信できたことが分かった (図 5.11, 5.12)。ただし、最初の設置場所はセンサノード間の距離が数百メートルと離れており、通信ができなかった。設置場所を数十メートル以内に変更したところセンサノードからの情報がデータベースに記録されたため、正常に通信されたことが分かった。通信モジュール自体は見通しで 1km の通信が可能とあったが、水面間近にアンテナがあったためフレネルゾーンを確保できず、通信可能距離が著しく減少したしまったと考えられる。また、メッシュネットワークの構築が煩雑である点など、技術的なハードルが高く、実用的なメッシュネットワークの構築にはさらなる検討が必要である。

### 5.2.3 Sub-1GHz 帯センサネットワーク

近年 LPWA (Low Power Wide Area) ネットワークが注目されている。この技術は、通信速度を犠牲にする代わりに低電力で長距離通信を可能とするものである。メッシュネットワークを構築する必要が無い場合、センサネットワークの構築が比較的容易にな



(a) センサノード



(b) ゲートウェイ

図 5.10 センサネットワークの実環境試験状況

る。また、屋外などの利用において、センサノード間の距離が離れていても利用できる。LPWA の通信モジュール (インタープラン, IM920) を用いてセンサネットワークを構築した。構築したセンサノードを図 5.13 に示す。また、インターネットの接続は LTE 回線 (さくらインターネット, Sakura io) を利用した。アプリケーションの構成は図 5.14 の通



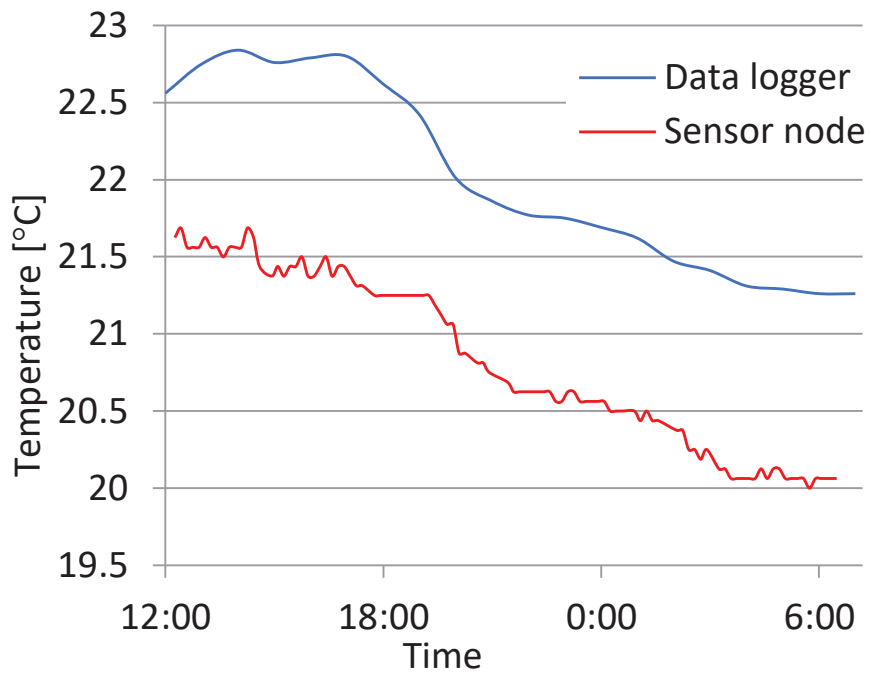


図 5.11 測定結果 (温度)

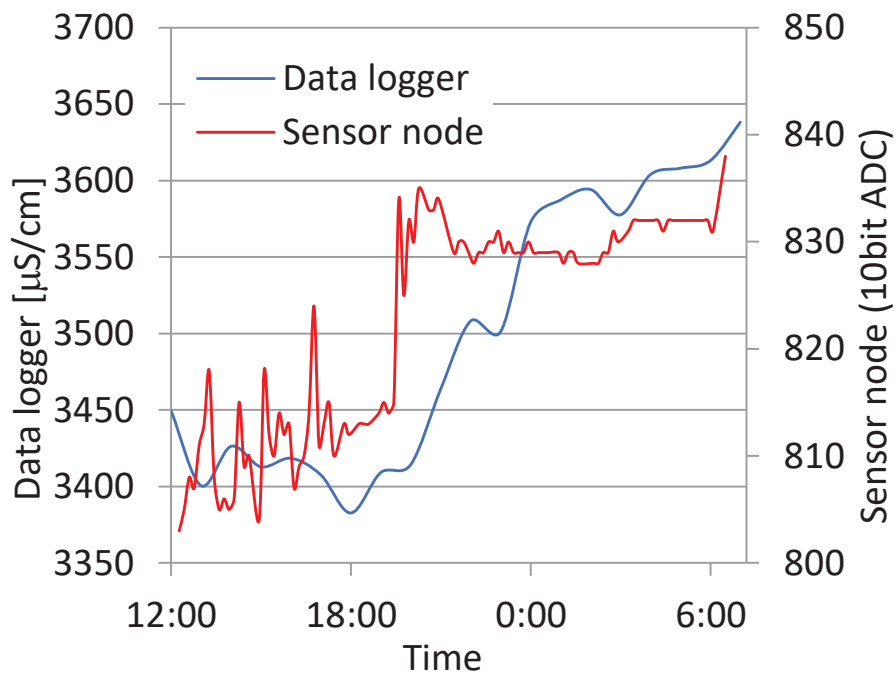


図 5.12 測定結果 (電気伝導度)

りである。インターネット上のシステムの構築は、VPS (GMO, ConoHa VPS), PaaS (IBM, IBM Cloud), チャットツール (Slack) を組み合わせた。

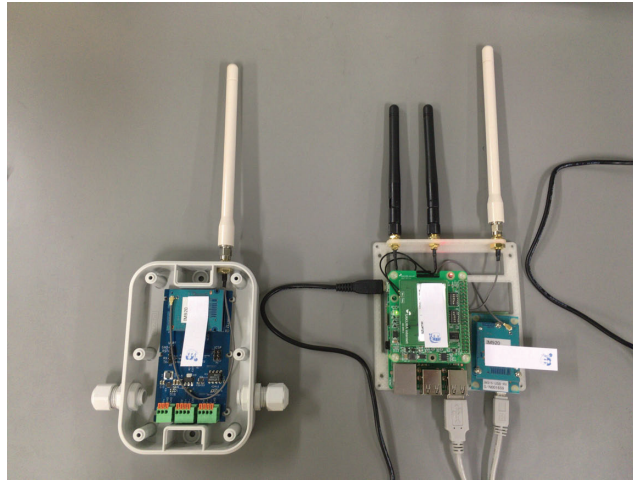


図 5.13 作製した Sub-1GHz ネットワークを利用したセンサノード

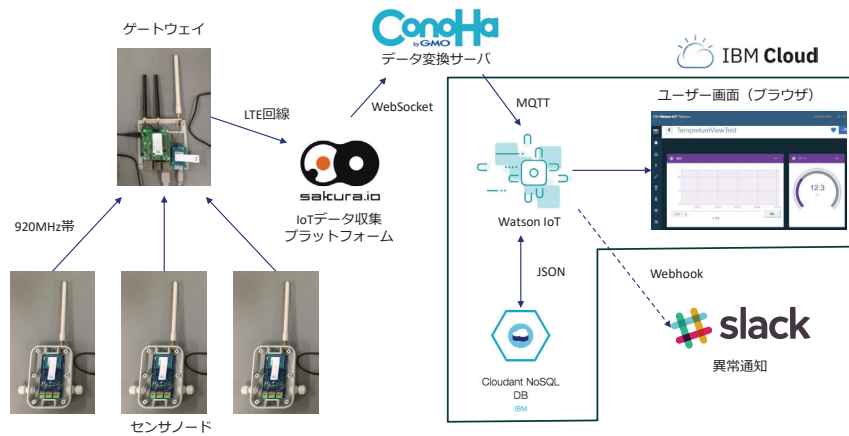


図 5.14 Sub-1GHz センサネットワーク及びアプリケーションの構成

## 5.3 結論

携帯電話回線 (3G), メッシュネットワーク (IEEE 802.15.4), Sub-1GHz の 3 種類の通信手法を用いた。携帯電話回線を使用した場合、センサノードは単独で設置することが

できるが、消費電力が大きいためセンサノード自体が大型になりがちであった。メッシュネットワークを用いた場合、安価な通信モジュールを用いてネットワークを構築することができたが、ノード間の通信距離は短いため、空間的に密にネットワークを構築する必要があった。また、メッシュネットワークの構築は他の手法より煩雑であるため、簡便に構築する手法を実装する必要がある。Sub-1GHz は比較的新しい手法であり、比較的長距離の通信を実現することができる。今後、LoRa や Wi-SUN などの Sub-1GHz を利用する通信規格が普及すると考えられる。しかし、数 km 以上の広域での通信では携帯電話回線を用いることが適切となってくると考えられる。センサネットワークには様々な形態があり、それぞれに利点と欠点を有しているため、状況に応じて適切なものを選ぶ必要がある。また、今後も新しい通信規格が登場してくると考えられる。しかし、アプリケーションから見た場合、センサネットワークの種類にかかわらず同じように操作可能であることが理想的である。そのため、通信仕様の更新や新旧通信仕様の混在を統括できる仕組みが必要になると考えられる。本章で作製したセンサノードについて、4 章で提案したプロトコルを用いることで、柔軟性のあるセンサネットワークの構築を試みた。この試みによって、新規センサの実験時における手数を削減できる見込みである。また、このプロトコルを用いて様々な通信仕様をまとめることができると考えられる。

## 第 6 章

# RF-MEMS スイッチの設計および 作製

### 6.1 背景

第 5 章では、3G 回線、IEEE 802.14.15 系ネットワーク、サブギガ帯、4G/LTE 回線を用いたセンサネットワークを実装、評価した。4G/LTE 回線を利用する場合、センサからの数値データだけなら十分な通信速度を得ることができる。しかし、今後はリアルタイムの映像を収集して人工知能 (AI) を利用して解析させるというような利用方法がされると考えられている。現行の 4G/LTE であると、多地点からの映像ストリーミングに対応仕切れない可能性があり、そこで、近い将来第五世代移動通信システム (5G) が実用化されることになっている。5G を用いることによって、映像などといった大容量データ通信を多数地点で同時に低遅延で配信できるといったメリットがある [42]。5G について、我が国においては 3.7GHz 帯、4.5GHz 帯、28GHz 帯が割り当てられる見込みである。このうち 28GHz 帯はミリ波帯に属する帯域であり、より性能の高い素子が要求されてくる。RF-MEMS スイッチ [43] は、ミリ波帯における低挿入損失および高アイソレーションを実現することができるため、スイッチング素子として有望視されている。また、100GHz 以上での動作を期待することもできる [44]。図 6.1 は代表的な通信装置の構成であり、様々な部分が RF-MEMS デバイスに置換できることが分かる。RF-MEMS ス

スイッチは特にアンテナ切り替えや送受信切り替えに用いられる。このように、RF-MEMS スイッチについては通信回路内のスイッチ部に利用することができるが、RF-MEMS スイッチは機械接点を有するため、その寿命が問題となっている。機械接点を有するスイッチを動作し続けると、接点部分が劣化して溶着や接触不良を起こすことが知られている。これは RF-MEMS スイッチでも、より大きなメカニカルリレーでも共通した課題である。例えば、接点周辺の有機物がスイッチ開閉時に発生するエネルギーによって炭化する問題がある [45]。接点部分に炭化した物質が堆積すると、スイッチの接触不良を起こす。この問題は、製造プロセスで有機物の使用を抑えることや、パッケージング時に有機物の混入を防ぐことで対処する。また、スイッチ自体も開閉の繰り返しによってダメージを受ける。ダメージが蓄積すると、接点の剥がれや溶着を引き起こすため、接点材料を工夫することで対処する [46, 47]。例えば、接点材料には Au, Pt, Pd, Rh, Ru 等の貴金属が用いられる。以前の研究で、Au とカーボンナノチューブ (CNTs) を混合させた Au/CNTs コンポジット体 (Au/CNTs) を用いた RF-MEMS スイッチを試作した [48]。このとき、Au/CNTs の作製には Au 電解めっき液中に CNTs を分散させる手法を用いた。本章では、RF-MEMS スイッチの接点に Au/カーボンナノチューブコンポジット接点を用いることで、その寿命が改善することを確かめた。

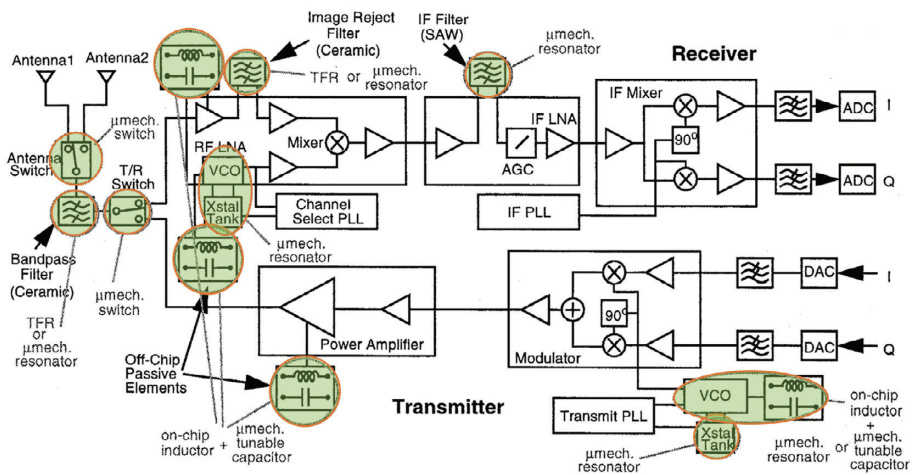


図 6.1 RF-MEMS の適用分野 [49, 50]

## 6.2 Au/カーボンナノチューブ コンポジット体作製に関する検討

Au/CNTs を作製するに当たって、複数の作成手法を試みた。どちらの手法も、CNTs を Au 膜上に塗布し、その上から Au を成膜することで CNTs を巻き込ませることを意図している。CNTs はスーパーグロース法 [51] で製造されたものを用いた。CNTs は N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を主材とする有機溶媒に分散させた懸濁液 (図 6.2) を加熱した基板の上にスプレーコーティング (図 6.3) することによって得た。



図 6.2 CNTs 懸濁液

最初に試した方法は、CNTs 上に Au をスパッタする方法である。この結果得られた膜についてスクラッチテストを行った結果、容易に膜が剥離した (図 6.4)。

スパッタによって成膜された Au は CNTs 上に堆積しただけで、コンポジット体になっていなかった。次に、CNTs を塗布した後に Au 電解めっきを行う方法を試した。その結果、CNTs の隙間に Au が充填されたような構造をえることができた。また、引っかきによる剥離が起こらなかったため、強固なコンポジット体が構成されたと考えられる。実際



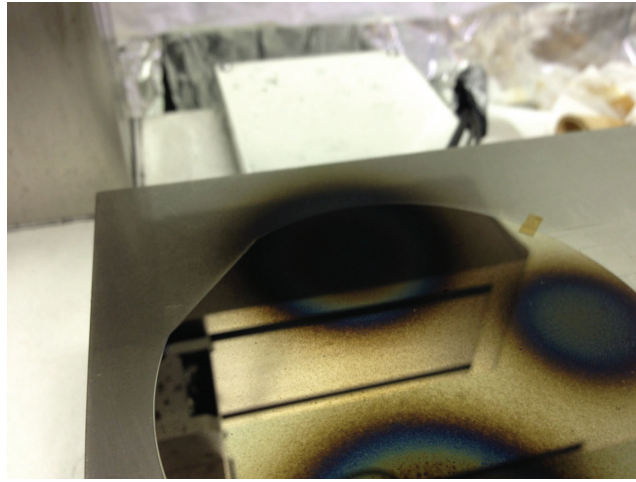


図 6.3 CNTs スプレーコーティングの状況

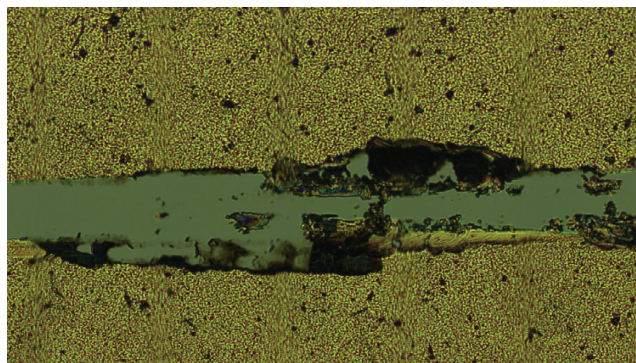


図 6.4 CNTs 上に Au をスパッタしたときのスクラッチテスト結果

の RF-MEMS スイッチの作製には、この Au 膜上に CNTs を塗布し、Au 電解めっきを行う手法を用いることにした。Au/CNTs は複合素材であるため、その除去が非常に困難である。従って、接点部分以外には形成されるのは避けるべきである。これを実現するために、CNTs 塗布後にリソグラフィーを行い、その上で電解めっきを行った。その結果、Au/CNTs は接点部分のみに形成され、レジストが塗布された部分にはレジストと CNTs のみが残っている状態となった。レジストは有機物であり、CNTs は炭素から成るため、その除去には酸素プラズマアッシングが利用できた。

### 6.3 RF-MEMS スイッチの作製

作製した RF-MEMS スイッチは、静電駆動型であり、カンチレバーの下にあるバイアス電極に電圧を印加することで、クーロン力によって駆動される。図 6.5 に作製する RF-MEMS スイッチの模式図を示す。また、図 6.6 に RF-MEMS スイッチの断面図を示す。

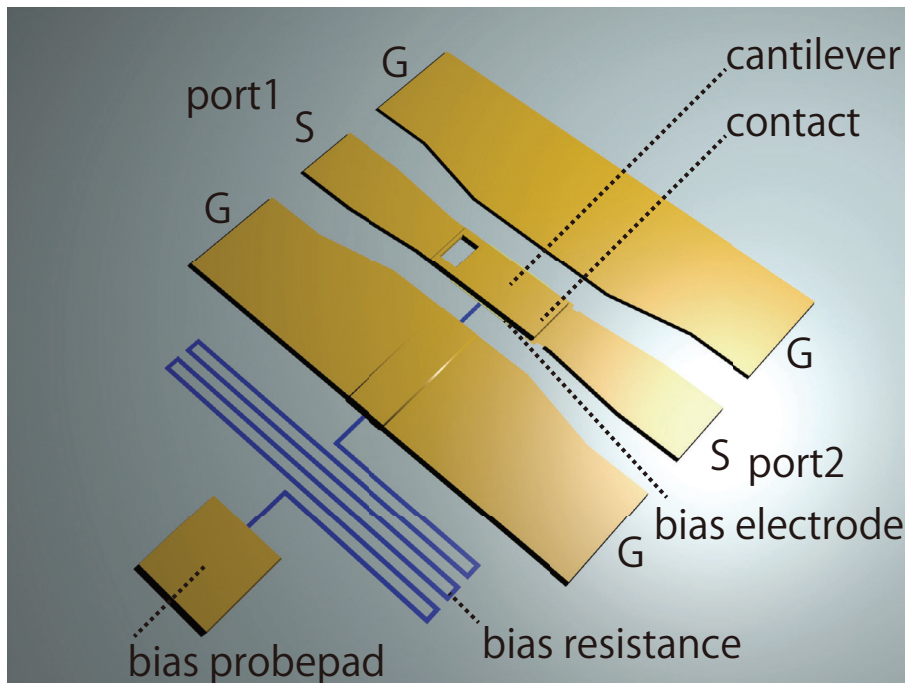


図 6.5 作製した RF-MEMS スイッチの模式図.

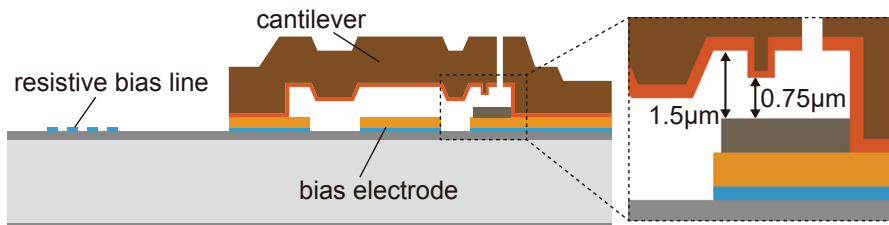
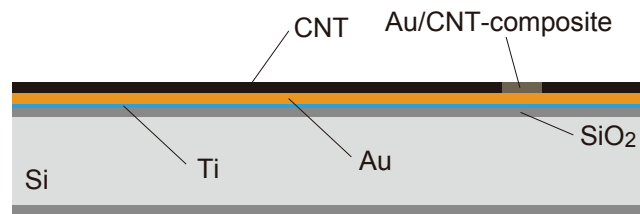


図 6.6 作製した RF-MEMS スイッチの断面図.



カンチレバーは Au 電解めっき (シード層はスパッタ) によって作製されており, その厚みは  $5\ \mu\text{m}$  である. カンチレバー部の接点は Au で, 下部接点に Au/CNTs が用いられている. RF-MEMS スイッチは酸化膜付き高抵抗 Si ウエハを基板として作製した. 作製プロセスを図 6.7 に示す. 最初に, 基板の上に Ti と Au をスパッタで成膜した. Ti は  $50\ \text{nm}$ , Au は  $300\ \text{nm}$  で, Ti は Au の密着層である. 次に, 先述した手法で Au/CNTs 接点を作製した (図 6.7(a)). 酸素プラズマエッチングを行った後の構造は, 酸化膜付き Si 基板の上に Ti 密着層と Au 層があり, その上の接点となる部分のみに Au/CNTs が形成されているものである. 次に, Ti/Au 層を RF-MEMS スイッチの下地層とするためにエッチングを行った. また, Ti 密着層は Au と比べて膜厚が薄く, 素材自体の抵抗率も高いため, Au のみ除去して Ti 細線を作り, それを抵抗線とした. 抵抗線はバイアスパッドに直列に接続されている. この抵抗線によってバイアスパッドを介した高周波の流出を防ぐことができ, アイソレーション特性の改善に寄与する. Ti/Au 層のエッチングはアルゴンイオンミリング (Ar-IBE) によって行い, Au のみのエッチング部分は Ti との選択性が大きいエッチャントと用いたウェットエッチングを用いた. ここでの状態を図 6.7(b) に示す. カンチレバー部分部分の隙間を作る手法として, 犠牲層を用いた. 犠牲層は構造を作る上で一時的に作製され, 最終的には除去される部材である. 今回は犠牲層の素材として Ni を用いた. 下地層の上に Ni を  $1.5\ \mu\text{m}$  スパッタによって成膜した. また, カンチレバーの接点部分のみ,  $0.75\ \mu\text{m}$  の深さで Ar-IBE によるエッチングを行い, デンプル (接点部分の突起) を形成した (図 6.7(c)). Ni 犠牲層の形成後, Au をスパッタしてシード層とした Au 電解めっき処理を行った (図 6.7(d)). 電解めっきの膜厚は  $5\ \mu\text{m}$  で, この厚さがカンチレバーおよび伝送線路となった. 電解めっき後, 不要なシード層部分は Ar-IBE によって除去した. 犠牲層をウェットエッチングによって除去した. ウェットエッチング後の乾燥工程は, 水を直接乾燥させると水の表面張力によってカンチレバーが破損する恐れがある. そこで, 水浸漬からイソプロピルアルコール (IPA) 浸漬へ置換させ,  $\text{CO}_2$  超臨界乾燥を行った. これで RF-MEMS スイッチの完成となる (図 6.7(e)). また, 対照評価用のサンプルとして, Au/CNTs 接点でなく Au 接点を有するスイッチも作製した.



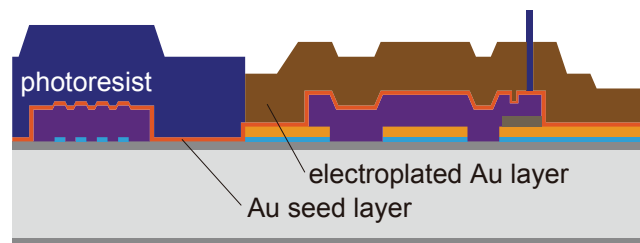
(a)



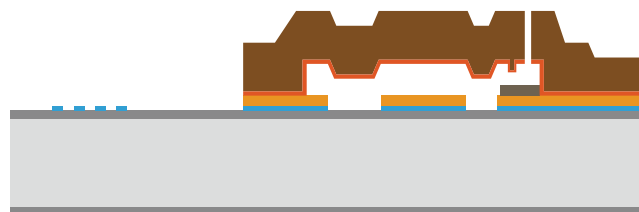
(b)



(c)



(d)



(e)

図 6.7 RF-MEMS スイッチの作製プロセス.

## 6.4 評価

完成した RF-MEMS スイッチについて、ネットワークアナライザを用いて高周波特性の測定を行った。図 6.8 および図 6.9 より、RF-MEMS スイッチとしての機能を有することが示された。

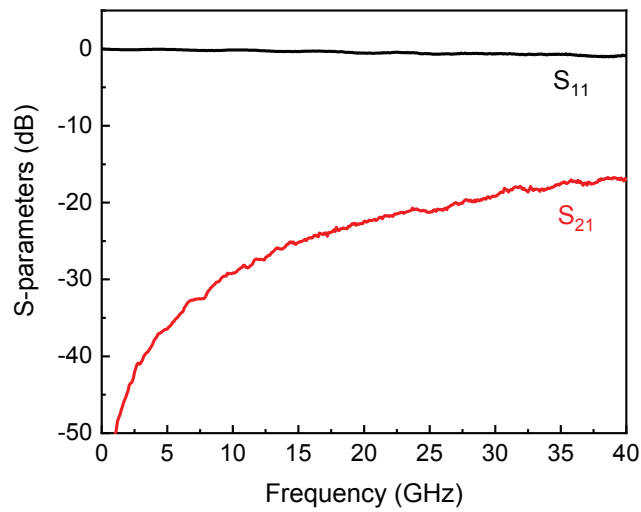


図 6.8 Au-Au/CNTs 接点 RF-MEMS スイッチにおける OFF 時の S パラメータ。

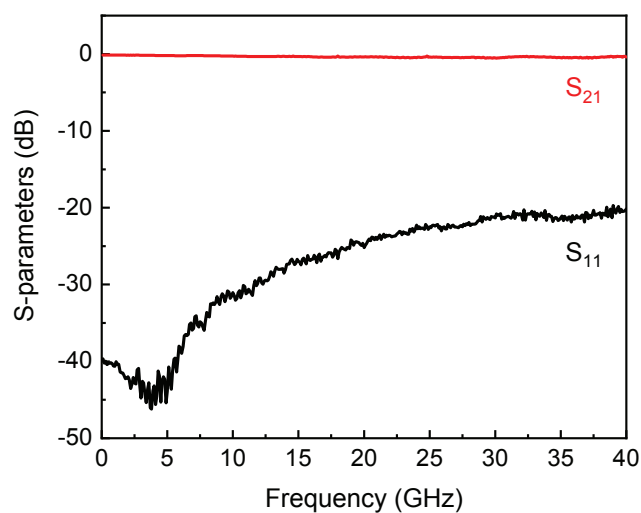


図 6.9 Au-Au/CNTs 接点 RF-MEMS スイッチにおける ON 時の S パラメータ。

Au-Au 接点の RF-MEMS スイッチの特性と Au-Au/CNTs 接点の RF-MEMS スイッチの高周波特性を比較すると、図 6.10 より、挿入損失に大きな違いが無いことが分かった。従って、Au/CNTs 接点は Au 接点と比較して高周波特性に遜色がないことが示された。また、スイッチの ON/OFF を繰り返してスイッチ寿命の測定を行った。その結果、スイッチ寿命は Au-Au 接点と比較して、Au-Au/CNTs 接点が約 3 倍の寿命を有することが分かった。

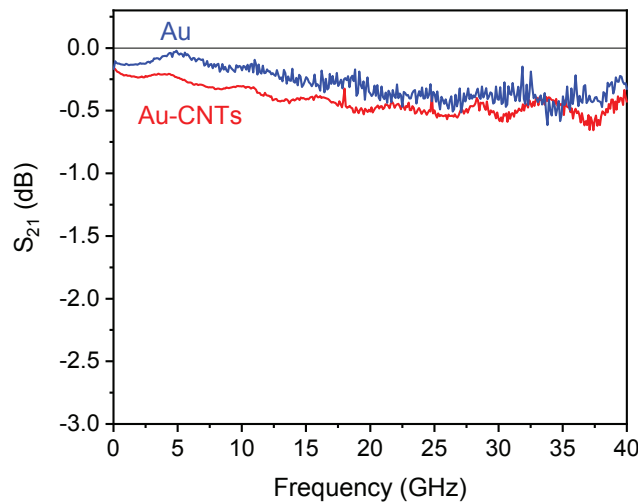


図 6.10 Au-Au/CNTs 接点 RF-MEMS スイッチと Au-Au 接点 RF-MEMS スイッチの  $S_{21}$  特性の比較。

作製した RF-MEMS スイッチについて、ショートモードで動作しないものが確認された。SEM 観察を行った結果、下地層のエッチング端面上に帯状の付着物 (バリ) が発生していることが確認された (図 6.11)。この付着物について WDS による元素マッピングを行った結果、バリには Ti, Au, C が含まれていることが分かった (図 6.12)。物体の発生場所と組成から、このバリは Ar-IBE を行ったときにレジスト端面に再付着、堆積したものであることが分かった。

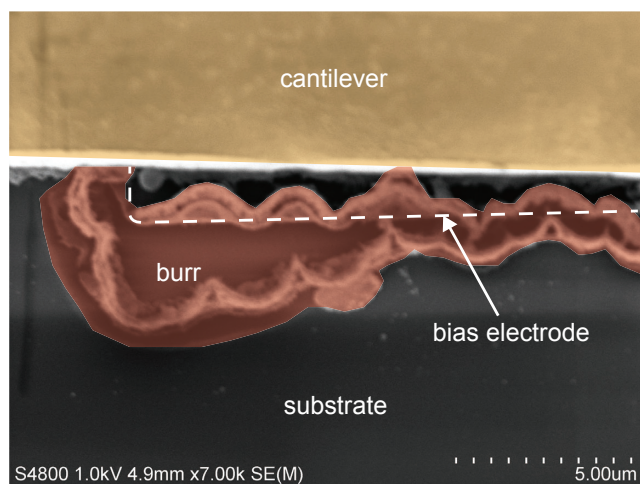


図 6.11 下地層端面に発生した帯状付着物 (バリ).

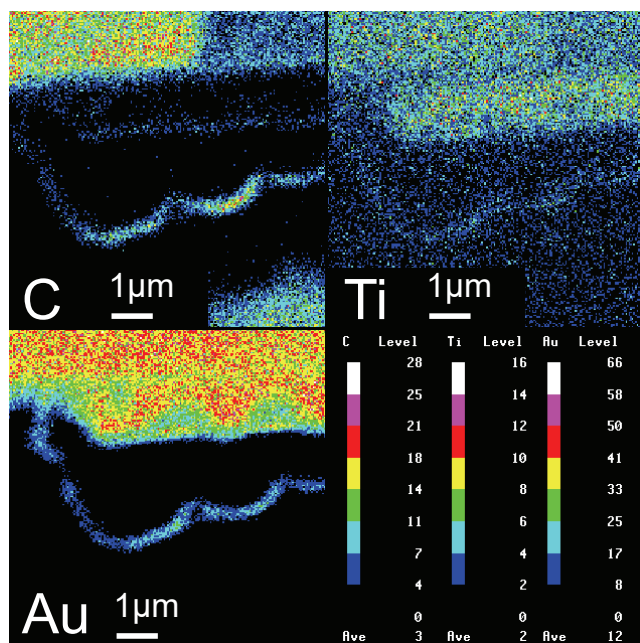


図 6.12 WDS による帯状付着物の元素マッピング。

## 6.5 結論

RF-MEMS スイッチは 5G を支えるデバイスとして有望であるが，寿命に問題があった．寿命のボトルネックとなっているのは接点部分であり，その接点素材の改良によって寿命の改善が見込まれる．本研究では接点に Au/CNTs を用いた．また，Au/CNTs の製造手法として，CNTs をスプレーコーティングした上にリソグラフィーを行い，Au 電解めっきを施す方法を提案した．静電駆動式 RF-MEMS を実際に作製し，CNTs を含まないの Au 接点と比較した結果，高周波特性の劣化を起こさず，約 3 倍の寿命改善が認められた．本研究により，Au/CNTs は RF-MEMS スイッチの接点材料として有用であることが示された．

## 第7章

# 結論

### 7.1 本研究の結論

本研究では、ISFET と Pt 電極を搭載したセンサチップを作製し、複数の項目のセンシングを試みた。ISFET と電極のみという単純な構成によって複数の測定項目を同時に測定することができるため、複数のセンサをクラスタリングして実装する現在のセンサシステムと比較して非常に安価になると考えられる。さらに、電解液などといった劣化しやすい材料を用いないため、長期間測定を行うことが可能である。このセンサは、測定環境中において Pt 電極で電気分解を行うことによって水素を発生させ、電極に吸蔵させる。また、自然環境中に含まれる電解質が電気分解されることによって、電極周辺の pH が制御される。その結果、この電極を擬似的な水素参照電極として利用することができた。この疑似参照電極と ISFET を組み合わせて測定に用いることで、不安定ながらも Ag/AgCl 参照電極参照電極を用いたときと同じ傾向を示したことにより、外部参照電極を用いずに pH 測定を行うことができることを示した。また、疑似参照電極の表面電位が元の Pt 電極の表面電位に戻るまでの時間と周囲の液体流速に相関があることが分かった。この相関を利用することで、専用素子を追加で必要としない、ソフトウェアで実装可能な新規流速センサが実現した。

センサに関する研究と並行し、センサノードの構成に関する検討では、センサからのインターフェイス仕様を検討し、今後センサの種類や用途が拡大したときに対する開発容易

性の改善を図った。また、センサのインターフェイス、識別仕様および上位プロトコルへの透過的運用に関する検討を行った。また、それらの機能を有するセンサノードを作製し、実際の湖沼環境での測定実験を行った。また、センサモジュールに固有 ID を定め、その ID を利用してセンサの仕様を取得できる仕組みを考案、構築した。これによって、センサモジュールの更新および変更が容易にできることが期待される。

また、次世代通信技術の要素技術として、RFMEMS スイッチに関する研究を行った。接点素材に Au-Au/CNTs を用いることは、接点寿命の向上に寄与することが確認された。

## 7.2 今後の展望

本研究では水環境センサとセンサネットワークの構築を並行して行った。水環境センサの動作を確認することはできたが、まだ長期使用に耐えうる構造にはなっていない。イオン感応面の素材の改良や耐水パッケージング技術の開発が必要となる。また、センサネットワークに関しては、インターフェイス仕様の提案と実装を行うことができているが、まだ簡便性に欠ける部分がある。また、通信技術は日進月歩であり、今まで最適な手段であったものがそうでは無くなることは大いに考えられる。従って、新規技術への柔軟な対応ができる仕組みが必要であると考え。このような状況を勘案して、引き続き、仕様と実装に関する検討を行う必要がある。今後の研究の課題として、作製したセンサチップとセンサノードの統合評価が挙げられる。



## 参考文献

- [1] W. Turner, “Sensing biodiversity,” *Science*, vol. 346, no. 6207, p. 301, Oct. 2014. DOI: 10.1126/science.1256014.
- [2] F. Tauro, M. Porfiri, and S. Grimaldi, “Surface flow measurements from drones,” *Journal of Hydrology*, vol. 540, pp. 240–245, Sep. 2016, ISSN: 0022-1694. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2016.06.012.
- [3] V. E. Brando and A. G. Dekker, “Satellite hyperspectral remote sensing for estimating estuarine and coastal water quality,” *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, vol. 41, no. 6, pp. 1378–1387, Jun. 2003. DOI: 10.1109/TGRS.2003.812907.
- [4] B. Zhou, C. Bian, J. Tong, and S. Xia, “Fabrication of a miniature multi-parameter sensor chip for water quality assessment,” *Sensors*, vol. 17, no. 1, 2017. DOI: 10.3390/s17010157.
- [5] M. Lizotte, C. Hoffman, D. Lechleiter, and J. McDonald, *Wiper and brush device for cleaning water quality sensors*, U.S.patent 6779383, Aug. 2004.
- [6] 佐伯 理郎, “Argo (アルゴ) 計画,” *気象*, no. 519, Jul. 2000.
- [7] P. Bergveld, “Development, operation, and application of the ion-sensitive field-effect transistor as a tool for electrophysiology,” *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. BME-19, no. 5, pp. 342–351, Sep. 1972. DOI: 10.1109/TBME.1972.324137.

- [8] T. Katsube, “Isfet ion sensor,” *Materia Japan*, vol. 34, no. 11, pp. 1215–1220, 1995. DOI: 10.2320/materia.34.1215.
- [9] M. A. Arnold and M. E. Meyerhoff, “Ion-selective electrodes,” *Analytical Chemistry*, vol. 56, no. 5, pp. 20–48, Apr. 1984, ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/ac00269a003.
- [10] 松尾 正之, 中嶋 秀樹, “半導体イオン電極,” *医用電子と生体工学*, vol. 21, no. 7, pp. 510–516, 1983. DOI: 10.11239/jsmbe1963.21.510.
- [11] K. D. Wise and R. H. Weissman, “Thin films of glass and their application to biomedical sensors,” *Medical and biological engineering*, vol. 9, no. 4, pp. 339–350, Jul. 1971. DOI: 10.1007/BF02474087.
- [12] T. Matsuo and M. Esashi, “Methods of isfet fabrication,” *Sensors and Actuators*, vol. 1, pp. 77–96, Jan. 1981, ISSN: 02506874. DOI: 10.1016/0250-6874(81)80006-6.
- [13] M. Esashi and T. Matsuo, “Integrated micro multi ion sensor using field effect of semiconductor,” *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. BME-25, no. 2, pp. 184–192, Mar. 1978, ISSN: 0018-9294. DOI: 10.1109/TBME.1978.326245.
- [14] T. Yeow, M. Haskard, D. Mulcahy, H. Seo, and D. Kwon, “A very large integrated ph-isfet sensor array chip compatible with standard cmos processes,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, no. 1, pp. 434–440, 1997. DOI: 10.1016/S0925-4005(97)00207-4.
- [15] “A novel SnO<sub>2</sub>/al discrete gate ISFET pH sensor with CMOS standard process,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 75, no. 1, pp. 36–42, Apr. 2001, ISSN: 09254005. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00739-5.
- [16] M. Kaisti, “Detection principles of biological and chemical FET sensors,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 98, pp. 437–448, Dec. 2017. DOI: 10.1016/j.bios.2017.07.010.

- [17] D. G. Pijanowska and W. Torbicz, “pH-ISFET based urea biosensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, no. 1, pp. 370–376, Oct. 1997, ISSN: 0925-4005. DOI: 10.1016/S0925-4005(97)00194-9.
- [18] K.-M. Chang, C.-T. Chang, and K.-M. Chan, “Development of an ion sensitive field effect transistor based urea biosensor with solid state reference systems,” *Sensors*, vol. 10, no. 6, pp. 6115–6127, Jun. 21, 2010, ISSN: 1424-8220. DOI: 10.3390/s100606115.
- [19] Z. Dong, U. C. Wejinya, and I. H. Elhajj, “Fabrication and testing of ISFET based pH sensors for microliter target solutions,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 194, pp. 181–187, May 2013, ISSN: 09244247. DOI: 10.1016/j.sna.2013.02.008.
- [20] 輝. 藤井, ヒ. ファンデルワル, 正. 許, 公. 下島, and ニ. デロイ, “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,” *生産研究*, vol. 56, no. 6, pp. 455–459, 2004. DOI: 10.11188/seisankenkyu.56.455.
- [21] 原 史朗, 池田 伸一, クンプアン ソマワン, 石田 夕起, 前川 仁, 久保内 講一, “省資源・省エネ・超低設備コストを実現した超小型デバイス製造システム—ミニマルファブ,” *THE CHEMICAL TIMES*, vol. 245, no. 3, pp. 2–7, 2017.
- [22] S. Khumpuang, F. Imura, and S. Hara, “Analyses on cleanroom-free performance and transistor manufacturing cycle time of minimal fab,” *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 28, no. 4, pp. 551–556, Nov. 2015. DOI: 10.1109/TSM.2015.2487324.
- [23] S. Khumpuang and S. Hara, “A mosfet fabrication using a maskless lithography system in clean-localized environment of minimal fab,” *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 28, no. 3, pp. 393–398, Aug. 2015. DOI: 10.1109/TSM.2015.2429572.
- [24] W. Oelßner, J. Zosel, U. Guth, T. Pechstein, W. Babel, J. Connery, C. Demuth, M. Grote Gansey, and J. Verburg, “Encapsulation of ISFET sensor chips,” *Sen-*

- sors and Actuators B: Chemical*, vol. 105, no. 1, pp. 104–117, Feb. 2005. DOI: 10.1016/j.snb.2004.05.009.
- [25] C. Cotofana, A. Bossche, P. Kaldenberg, and J. Mollinger, “Low-cost plastic sensor packaging using the open-window package concept,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 67, no. 1, pp. 185–190, May 1998, ISSN: 09244247. DOI: 10.1016/S0924-4247(97)01767-6.
- [26] T. Datta-Chaudhuri, P. Abshire, and E. Smela, “Packaging commercial CMOS chips for lab on a chip integration,” *Lab on a Chip*, vol. 14, no. 10, p. 1753, 2014. DOI: 10.1039/c4lc00135d.
- [27] R. Komiyama, H. Miyashita, T. Kageyama, K. Ohmi, S. Lee, and H. Okura, “A microfluidic device fully integrated with three pH sensing electrodes and passive mixer for nanoparticle synthesis,” in *2015 IEEE SENSORS*, Nov. 2015, pp. 1–4. DOI: 10.1109/ICSENS.2015.7370479.
- [28] A. van den Berg, A. Grisel, H. van den Vlekkert, and N. de Rooij, “A micro-volume open liquid-junction reference electrode for pH-ISFETs,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, no. 1, pp. 425–432, 1990. DOI: 10.1016/0925-4005(90)80243-S.
- [29] Z. Zhao, H. Tu, E. G. Kim, B. F. Sloane, and Y. Xu, “A flexible Ag/AgCl micro reference electrode based on a parylene tube structure,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 247, pp. 92–97, 2017. DOI: 10.1016/j.snb.2017.02.135.
- [30] P. Bergveld, A. V. D. Berg, P. V. D. Wal, M. Skowronska-Ptasinska, E. Sudhölter, and D. Reinhoudt, “How electrical and chemical requirements for ISFETs may coincide,” *Sensors and Actuators*, vol. 18, no. 3, pp. 309–327, 1989. DOI: 10.1016/0250-6874(89)87038-6.
- [31] Y. Shintani, M. Kobayashi, and H. Kawarada, “An all-solid-state pH sensor employing fluorine-terminated polycrystalline boron-doped diamond as a pH-

- insensitive solution-gate field-effect transistor,” *Sensors*, vol. 17, no. 5, 2017.  
DOI: 10.3390/s17051040.
- [32] D. Rand and R. Woods, “A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 m sulphuric acid by cyclic voltammetry,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 35, no. 1, pp. 209–218, 1972. DOI: 10.1016/S0022-0728(72)80308-5.
- [33] R. V. White, *System management bus(SMBus)specification version 3.0*, 2014.  
[Online]. Available: <http://smbus.org/specs/>.
- [34] *PMBus specifications*. [Online]. Available: <http://www.pmbus.org/Specifications/CurrentSpecifications>.
- [35] *ADXL345*. [Online]. Available: <https://www.analog.com/products/adxl345.html>.
- [36] 平成 28 年版 情報通信白書. 総務省, 2016.
- [37] T. R. Licht, “The IEEE 1451.4 proposed standard,” *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, vol. 4, no. 1, pp. 12–18, Mar. 2001, ISSN: 1094-6969.  
DOI: 10.1109/5289.911168.
- [38] *OCF specifications*. [Online]. Available: <https://openconnectivity.org/developer/specifications>.
- [39] *IO-link interface and system specification*. [Online]. Available: <https://www.io-link.com/>.
- [40] *EtherCAT*. [Online]. Available: <https://www.ethercat.org>.
- [41] E. T. Bray, “The JavaScript object notation (JSON) data interchange format,” *RFC 8259*, 2017. DOI: 10.17487/RFC8259.
- [42] 巳之口 淳, 磯部 慎一, 高橋 秀明, 永田 聡, “3gpp における 5g 標準化動向,” *NTT DOCOMO テクニカル・ジャーナル*, vol. 25, pp. 6–12, 2017.
- [43] G. M. Rebeiz, *RF MEMS: Theory, Design, and Technology*. Wiley, 2003, ISBN: 978-0-471-20169-4.

- [44] J. Iannacci, “RF-MEMS technology as an enabler of 5g: Low-loss ohmic switch tested up to 110 GHz,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 279, pp. 624–629, Aug. 2018. DOI: 10.1016/j.sna.2018.07.005.
- [45] D. A. Czaplewski, C. D. Nordquist, C. W. Dyck, G. A. Patrizi, G. M. Kraus, and W. D. Cowan, “Lifetime limitations of ohmic, contacting RF MEMS switches with au, pt and ir contact materials due to accumulation of ‘friction polymer’ on the contacts,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 22, no. 10, p. 105 005, 2012. DOI: 10.1088/0960-1317/22/10/105005.
- [46] R. A. Coutu, P. E. Kladitis, K. D. Leedy, and R. L. Crane, “Selecting metal alloy electric contact materials for MEMS switches,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, no. 8, pp. 1157–1164, Jun. 2004, ISSN: 0960-1317. DOI: 10.1088/0960-1317/14/8/006.
- [47] Hyouk Kwon, Dong-June Choi, Jae-Hyoung Park, Hee-Chul Lee, Yong-Hee Park, Yong-Dae Kim, Hyo-Jin Nam, Young-Chang Joo, and Jong-Uk Bu, “Contact materials and reliability for high power RF-MEMS switches,” in *2007 IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, Jan. 21, 2007, pp. 231–234. DOI: 10.1109/MEMSYS.2007.4433055.
- [48] S.-i. Izuo, Y. Yoshida, S.-n. Soda, S. Ogawa, S. S. Lee, Y. Sakai, and H. Fukumoto, “RF-MEMS switch using carbon nanotube composite gold electroplating,” *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*, vol. 130, no. 5, pp. 165–169, 2010. DOI: 10.1541/ieejsmas.130.165.
- [49] C.T.-C. Nguyen, “Microelectromechanical devices for wireless communications,” in *Proceedings MEMS 98. IEEE. Eleventh Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems. An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Systems (Cat. No.98CH36176, 1998, pp. 1–7. DOI: 10.1109/MEMSYS.1998.659719.*

- [50] J. Iannacci, “Rf-mems for high-performance and widely reconfigurable passive components - a review with focus on future telecommunications, internet of things (iot) and 5g applications,” *Journal of King Saud University - Science*, vol. 29, pp. 436–443, 2017. DOI: 10.1016/j.jksus.2017.06.011.
- [51] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, “Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes,” *Science*, vol. 306, no. 5700, pp. 1362–1364, 2004. DOI: 10.1126/science.1104962.

# 謝辞

本研究は，鳥取大学大学院工学研究科のマイクロデバイス工学研究室に所属していた時の成果を纏めたものであります．研究を行うに当たり，多岐に渡って多くの方のご協力がありました．本研究室の李相錫教授には多大なご指導ご鞭撻を頂き，感謝しております．また，一緒に研究をしてくださった研究室のメンバーの方々にも，深い感謝を表します．水質センサデバイスの作製にはミニマルファブを利用させて頂きました．産総研ナノエレクトロニクス研究部門ミニマルシステムグループの原様，ソマワン様，グループの皆様には，先端的な半導体製造プラットフォームであるミニマルファブを利用させて頂くと同時に，研究者としてのあり方，エンジニアとしてのあり方を示して頂きました．深く感謝と敬意を表します．センサノードおよびセンサネットワークの構築には，鳥取大学ものづくり教育実践センターの三浦助教，技術職員の方々のご指導，ご協力を頂きました．さらに，センサネットワークやプロトコルの実用化，事業化に向けた多くの機会，知識，リソースを提供して頂きました．深い感謝を表します．また，センサネットワークに関する実証研究には，鳥取県衛生環境研究所および株式会社桜川ポンプ製作所のご協力を頂きました．鳥取県衛生環境研究所の森様，前田様，盛山様，桜川ポンプ製作所の吉田様をはじめとする皆様に感謝の意を表します．RF-MEMS スイッチに関連する研究については，JAXA との共同研究により，産総研および東北大学の設備を利用させて頂きました．JAXA の篠崎様，産総研の高木様，張様，魯様，東北大学の戸津様を始め多くの方にお世話になりました．深く御礼申し上げます．

また，本論文を纏めるにあたって，副査として大観教授，市野教授からのご助言を頂きました．深く御礼申し上げます．



# 研究業績

## 査読付き国際論文

[1] T. Kageyama, K. Shinozaki, L. Zhang, J. Lu, H. Takaki, and S.-S. Lee, “Fabrication of an Au - Au/carbon nanotube-composite contacts RF-MEMS switch,” *Micro and Nano Systems Letters*, vol. 6, no. 1, p. 6, Nov. 2018.

## 国際学会発表

[1] T. Kageyama, M. Kato, H. Miyashita, and S.-S. Lee, “Development of Ohmic Contact Type RF MEMS Switch and Investigation of DC Bias Resistance Influence on Its RF Characteristics,” in *Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro and Nano Technology (APCOT) 2016*, 2016.

[2] T. Kageyama, M. Miura, and S.-S. Lee, “Development of a Sensor Node of Wireless Sensor Network System for Water Quality Monitoring,” in *7th Japan-China-Korea MEMS/NEMS Conference 2016*, 2016.

[3] T. Kageyama, M. Miura, A. Maeda, A. Mori, and S. Lee, “A wireless sensor network platform for water quality monitoring,” in *2016 IEEE SENSORS*, 2016, pp. 1 - 3.

[4] T. Kageyama, K. Shinozaki, L. Zhang, J. Lu, H. Takaki, and S. Lee, “An ohmic contact type RF-MEMS switch having Au-Au/CNTs contacts,” in *2017 IEEE 12th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*,

2017, pp. 287 - 290.

[5] T. Kageyama, M. Miura, A. Maeda, A. Mori, and S. Lee, “Improvement of the Sensor Node for Wireless Sensor Network System to Monitor Natural Water Quality,” in 2018 IEEE 13th Annual International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), 2018, pp. 553 - 556.

[6] T. Kageyama, S. Khumpuang, S. Hara, and S.-S. Lee, “A novel flow speed sensor based on Pt electrodes and ISFET for water quality monitoring system,” in 9th Japan-China-Korea MEMS/NEMS Conference 2018, 2018.

## 国内学会発表

[1] 影山 智明, 古賀 和博, クンプアン ソマワン, 原 史朗と李 相錫, 「ミニマルファブを用いた SiO<sub>2</sub> イオン感応膜 ISFET の作製」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018.

[2] 影山 智明, 牧田 岳大と三浦 政司, 「組み込み機器のプロトタイピングに適した電子モジュールのインターフェイス仕様および定義仕様」, 2018 年電子情報通信学会総合大会, 2018.

[3] 影山 智明, クンプアン ソマワン, 原 史朗と李 相錫, 「ミニマルファブで作製した pMOS カレントミラー回路の評価」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018.

[4] 影山 智明, クンプアン ソマワン, 原 史朗と李 相錫, 「ミニマルファブによる全固体簡易マルチ水質センサの作製」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018.