

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13649

研究課題名(和文) マイクロ・ナノ流体回路融合発振回路式化学演算チップの開発

研究課題名(英文) Development of a crystal oscillator based chemical calculator with a micro/nano fluidic circuit

研究代表者

安部 隆 (Abe, Takashi)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：00333857

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、マイクロ流体回路と水晶発振回路が一体化したセンシングシステムを開発した。本技術では、マイクロ流体回路により処理した試料溶液の処理状況を一つの発信回路からの出力で時差式でモニタリングすることが可能である。本技術を構成する重要な技術要素である信号源の水晶振動子の高精度化や高感度化のための集積化技術などの基礎的な技術を研究し一桁以上の感度向上に成功した。また、産業応用上で重要なマクロな流体回路へも応用し、炭酸濃度、油の劣化状態などの誘電率や導電率の微妙な変化を多周波の発振回路で分析することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We developed a crystal oscillator based sensing system with a micro/nano fluidic circuit. This technology enables an estimation of processing result of liquid through the micro/nano fluidic circuit by using a time-series data obtained from single quartz crystal oscillator. Besides, we have optimized resonant characteristics of quartz crystal resonator and the integration on single chip for improving the sensor responses. The developed methods are applied to practical applications such as an evaluation of oil degradation as the demonstration.

研究分野：センサ・マイクロマシン

キーワード：センサ MEMS 水晶発振回路 液体センサ 微小流体回路

1. 研究開始当初の背景

マイクロ・ナノ空間では、壁面への高い衝突確率（分離能大）や壁面の電氣的二重層など、分子は特異的な化学的相互作用の影響を強く受けることが知られている。また、低いレイノルズ数のため、流体はデジタル的振る舞いをする。微小化学分析チップの研究分野では、微小流路を用いて、上述の効果を利用した気液中の物質分離技術の研究が盛んである。分離した物質の評価方法は、主に分光的に評価されるが、その他に ISFET などの半導体センサや電気化学センサを使用する方法も提案されている。しかし、従来の評価技術は、物質の分離などの仕分けの役割を果たすマイクロ・ナノ流体回路と一体化して構成させるシステムの観点では考え抜かれておらず別々のシステムを持ってきているのが現状である。したがって、コンパクトさや経済性に課題を残している。

本課題では、溶液の化学的性質の複合的な評価（化学的演算）を目指すために、物質流を扱う流体回路と検出に関わる電流を扱う発振回路を容量結合で融合させ、さらに、流体回路で遅延回路を構成することで、時系列で仕分け結果を出力するアルゴリズムを考案し要素技術の最適化や実証を試みた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マイクロ・ナノ流体回路と水晶発振回路式容量センサが融合したセンシングシステムを開発することである。本システムの特徴は、単一の発振回路に、流体回路に配置した複数のセンシングキャパシター (SC) を直結し送液されてくる試料の電氣的性質を順次検出するアルゴリズムにある。このアルゴリズムを用いれば、流体回路を利用することで化学的演算を実施し、最終的に、誘電率、導電性あるいは粘性率などの試料の特徴付ける複数の因子を時系列データとして同時取得が可能になる。 このアイデアを実現す

るために関連する要素技術についての総合的な研究を実施した。

3. 研究の方法

本萌芽研究で確立させるデバイスの要素技術は、（１）マイクロ流体回路、（２）発振回路との融合方法、そして、さらなる機能化のための（３）信号源の技術で構成される。

以下に具体的なポイントを列挙する。

（１）微細加工技術でマイクロ流体回路を作製し、センシング電極を流体回路中に配置したデバイスを自作で作製した。

（２）センシング電極のサイズと発振回路の水晶振動子のサイズには理論的に最適値が存在する。しかし、回路図上にない寄生容量を踏まえ実験値から信号源や電極サイズの最適値を求めた。また、発振回路と流体回路中の電極間の距離もできるだけ寄生容量を低減するように集積化させた。これにより、単位容量変化あたりの周波数変化を大きくすることが可能でありその程度についても評価した。

（３）信号源となる水晶振動子に関わる技術で、周波数の安定性は、最低検出感度に関わる特に重要な技術である。周波数可変性や使いやすさの観点も重要である。そこで、振動子の高精度化につながる微細加工、周波数を容易に可変とする無配線化や集積化などのアイデアについて試験研究を実施した。

以上の要素技術を研究した上で、マイクロドロプレットの生成とその成分の連続的な評価などの高度な分析が可能な流体回路が融合した水晶発振回路の作製と評価を実施した。また、産業応用を想定したマクロな液体の評価への応用も実施した。

4. 研究成果

（１）デバイス作製の実施

図 1 に本研究で作製したデバイスの概略図を示す。流路内に作り込んだ電極対を SC として用い、この SC が水晶発振回路内の水晶

振動子と直列に接続されている。微小流体チップに試料を流すと、試料の誘電率変化に従って、SCの静電容量が変化し、水晶発振回路の共振周波数が変化する。この周波数変化から試料の変化を測定することができる。

本研究では、開発した技術の実施例として、マイクロドロプレット生成・検出チップの作製と動作試験を行った。今回は、広く用いられているT字流路を用いた生成法を採用した。動作試験のため、油相を加圧しておき、水相の流量を変化させることで液滴の生成速度を変化させ、本システムで液滴の生成速度のモニタリングが可能であるか実験を行った。図2に実際に作製したマイクロ流体回路からなるチップを示す。

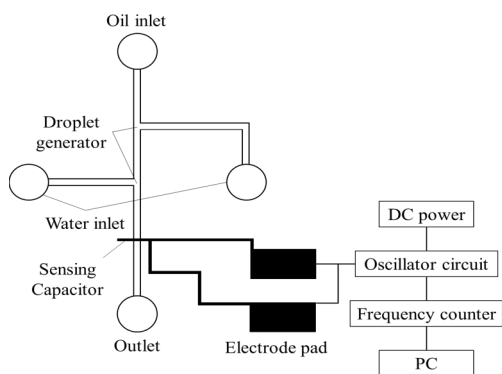


図1 評価用のマイクロ流体回路と一体化した水晶発振回路式演算チップ

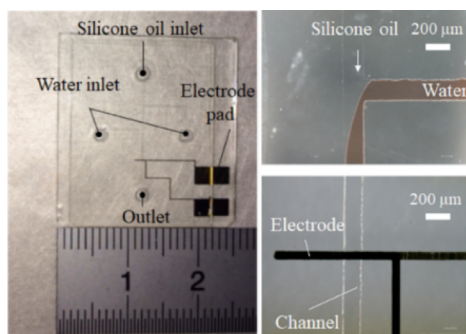


図2 実際に作製したチップ

(2) SCサイズの最適化

電極面積は、小さいものから0.1、0.2、0.5、0.6、1、3、5および6 mm角の8種類で、電極間距離が50 μm、100 μmの2つのパターンで計16種類のSCの作製を試みた。流路形状に切り抜いたシリコンシート（厚さ 50、100

μm)を、金電極パターンを作製したガラス基板間に挟むことでチップを作製した。濃度変化に対応する静電容量変化を与える目的で、10 wt%エタノール水溶液と、そこにNaClを0.1 wt%添加した水溶液を測定試料に用いて最適な電極サイズを検討した。また、最適化したSCを用いてNaCl水溶液濃度を測定した。各測定試料を流し、その時の共振周波数を周波数カウンタで、静電容量をLCRメータで測定した。図3にサイズの異なるSCを用いて測定した際の周波数応答を示す。縦軸は10 wt%エタノール水溶液と、そこにNaClを0.1 wt%添加した水溶液を流した際の共振周波数の差、横軸はLCRメータで測定したSCの容量の差である。このグラフから、共振周波数変化が最大となるようなSCが存在することが分かる。ピークの現れる理由は理論式(1)から説明できる。

$$\Delta F = -\frac{(C_{L2}-C_{L1})C_1}{2(C_0+C_{L1})(C_0+C_{L2})} \times \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \quad (\text{Hz}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

容量変化が増加するにつれて、式(1)の分子が増加し、共振周波数変化量は増加する。一方で、右のプロットに行くほどSCの容量 C_{L1} と C_{L2} が増加し分母が大きくなる。以上のように、分子の増加が支配的になる領域、分母の増加が支配的になる領域が存在するためピークが生じる。すなわち、本デバイスでは、被検出対象の周波数応答量に合わせてチューニングが必要である。

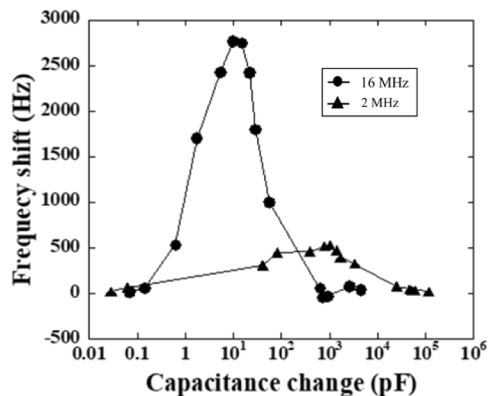


図3 SCサイズと周波数応答（重要成果1）

(3) 微小液滴の生成およびモニタリング

図4に液滴が生成される様子を示す。水相と油相の境界を明瞭にするため、純水は食紅を用いて着色した。

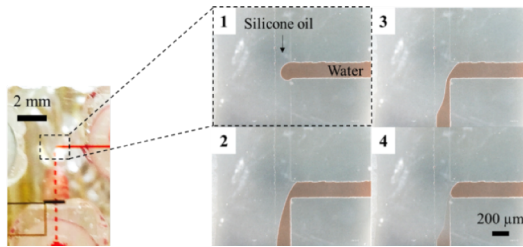
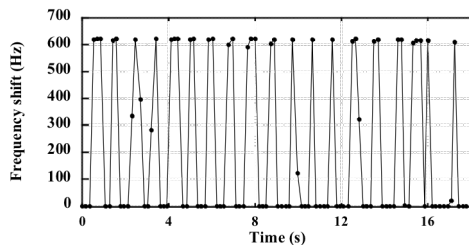


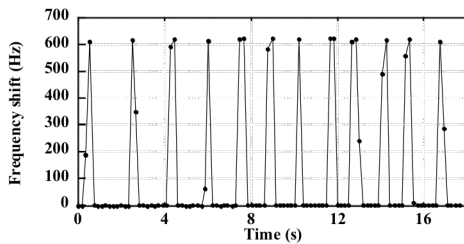
図4 液滴生成の様子

図5に液滴の生成速度を測定した結果を示す。液滴が生成されていない時は、SC間はシリコンオイル（比誘電率： $\epsilon_{roil} = 2.5$ ）で満たされている。上流で生成された水滴（比誘電率： $\epsilon_{rwater} = 80$ ）がSC内を通過している間はSCの容量変化に伴って、システムの共振周波数が変化する。水滴通過後、SC内が再度シリコンオイルで満たされると基準の共振周波数に戻る。測定はサンプリング間隔 0.13秒で行った。

以上より、水相の流量により微小液滴の生成速度が変化している様子をコンパクトなシステムで時系列データとしてモニタリング可能であることが示された。



(a) Large flow rate of aqueous phase



(b) Small flow rate of aqueous phase

図5 液滴生成の測定例 (重要成果2)

図6に液滴のエタノール濃度を变化させた時の周波数シフトを示す。試料の誘電率減少に応じて周波数応答が減少していることから、本検出システムで微小液滴の濃度測定が可能であることが示された。

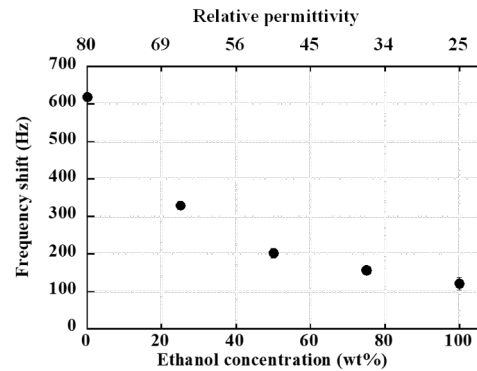


図6 液滴中のエタノール濃度のモニタリング結果

以上に述べたように、マイクロ流体回路を活かして処理された被検出体の量や濃度などを複合的に評価できるシステムを発振回路と一体化させて構築できた。本システムでは、発振回路の周波数を複数（本例では2 MHzと16 MHz）選定でき、測定対象の物理化学特性により選択し利用することができる。このような手法は、産業応用上でより重要なマクロな対象でも利用できる。次にマクロな系での利用例について述べる。

(4) マクロな系への応用

開発したセンシング技術の応用例として、ペットボトル容器中の炭酸濃度とその濃度変化（抜ける量の変化）の非接触測定技術の開発についての未発表データを記す。その他の応用については、学会発表②、⑦～⑩で発表済みであり、予稿集で詳細を確認できる。

本研究では、非接触測定可能な利点を活かし、ペットボトル容器に封入された状態での炭酸濃度の測定をおこなった。本方式は、測定対象に合わせて測定周波数の変更が容易であり、また、厚みすべり振動を用いるため、安

定性が高いなどの特長がある。現在、産業分野における炭酸濃度測定では抜き取り検査用の接触型のセンサが使われている。特に、食品産業では、衛生面の観点から非接触計測が求められることや、今後の少子高齢化対策、IoTの普及にともない、安価かつ自動計測可能なセンサが必要になってくるため、本センサの開発は急務である。

図7に、導電性成分により敏感な2MHzでのセンサの周波数応答を示す。本研究では、市販のミネラルウォーターを使用し、炭酸濃度を調節可能な市販の炭酸水メーカーを用いて、炭酸濃度の調整をおこなった。炭酸濃度と周波数応答の間には、相関が見られ、炭酸濃度を測定可能であることが示された。また、感度は15.5(Hz/wt%)であった。

図7 炭酸濃度とセンサ応答

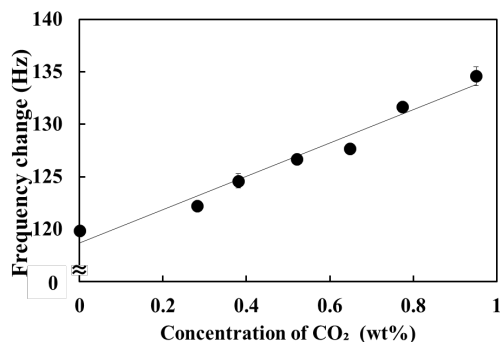


図8 炭酸濃度の長期モニタリングの例

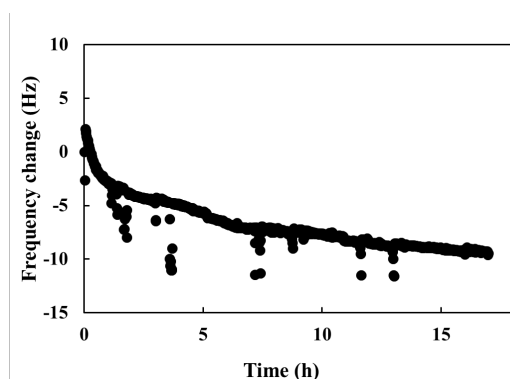


図8に、炭酸の抜ける量を長期間モニタリングした結果の例を示す。長期モニタリングでは室温の変化による影響が出てしまうため、温度補正をおこなった後の結果を示して

いる。時間の経過とともに炭酸が抜けていくにつれて周波数が減少していることが示され、炭酸の抜ける過程をリアルタイム測定することができた。

以上に述べたように、本研究では、流体回路との融合のための回路、作製技術および最適化、産業応用への展開を想定した実用試験など幅広く実施することができた。その他に、紙面制限のために記さなかったが水晶の交換を容易で信号源の集積化も可能な無線水晶振動子の技術(発表論文②)、信号源となる水晶振動子の高精度化(発表論文④)、機械のヘルスケア(油の劣化など)のための複数の周波数を用いた誘電、導電性の評価研究(発表論文③)などを発表した。さらに、粘性、導電性、誘電率を流体回路を用いて同時に検出する技術、外部磁場でイオン種を詳しく識別する技術、より多くの因子を分析できる新センサを発表予定であり、新しい研究が芽生えつつある。

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 4件)

- ① 江端亮、坂井了、寒川雅之、安部隆、微小流体回路融合型水晶発振回路式容量センサを用いた微小液滴のモニタリング、電気学会論文誌 E、Vol. 138、No. 8 掲載予定
- ② Jun Sakaguchi、Masayuki Sohga、Takashi Abe、Electrode-separated Quartz Crystal Microbalance for Smart-sensor Mounting Applications、Sensors and Materials、vol.30、No.5、2018、pp.1073-1080。
<https://doi.org/10.18494/SAM.2018.1712>
- ③ 矢田直人、寒川雅之、安部隆、水晶発振回路を用いた2チャンネル型非接触液体センサの開発、電気学会論文誌 E、Vol. 138、No. 2、2018、pp. 37-40。
DOI:10.1541/ieejsmas.138.37

- ④ Hiroki Kutsuwada, Sho Watanabe, Masayuki Sohgawa, Takashi Abe, Fabrication of a true-Gaussian-shaped quartz crystal resonator, Sensors and Actuators A, Vol.260, 2017, pp.58-61.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2017.04.019>

[学会発表] (計10件)

- ① 富樫裕基、矢田直人、寒川雅之、安部隆、外部磁場を利用した水晶発振回路式濃度センサに関する基礎研究、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2017年11月、広島。
- ② 小黒 悠、矢田直人、清水健司、寒川雅之、安部隆、ミネラルウォーターの品質評価のための非接触型水分分析センサの開発、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2017年11月、広島。
- ③ 佐藤育人、坂口淳、寒川雅之、安部隆、ワイヤレス駆動可能なデュアルモード型QCMセンサの開発、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2017年11月、広島。
- ④ 江端亮、坂井了、寒川雅之、安部隆、微小流体回路融合型水晶発振回路式容量センサを用いた微小液滴のモニタリング、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2017年11月、広島。
- ⑤ 江端亮、坂井了、寒川雅之、安部隆、微小流体チップ対応水晶発振回路式液体センサの電極サイズ最適化、平成29年電気学会全国大会、2017年03月、富山。
- ⑥ 南宗君、寒川雅之、安部隆、検出距離の長距離化のための非接触型水晶発振回路式液体濃度センサの開発、第33回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2016年10月、平戸。

- ⑦ 矢田直人、寒川雅之、安部隆、機械のヘルスケアモニタリング用水晶発振回路式非接触液体センサの開発、第33回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2016年10月、平戸。
- ⑧ 清水健司、寒川雅之、安部隆、エネルギーキャリアモニタリング用水晶発振回路式非接触液体濃度センサの開発、第33回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2016年10月、平戸。
- ⑨ 矢田直人、寒川雅之、安部隆、水晶発振回路を用いた2チャンネル型非接触液体センサの開発、センサ・マイクロマシン部門総合研究会、2016年6月、金沢。
- ⑩ 清水健司、寒川雅之、安部隆、水晶発振回路を用いたエネルギーキャリアの非接触濃度モニタリング技術の開発、ロボティクス・メカトロニクス講演会2016、2016年6月、横浜。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安部 隆 (ABE Takashi)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：00333857