

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 28 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360366

研究課題名（和文）海洋多項目複合計測に向けた多機能センサの開発と運用

研究課題名（英文）Development and deployment of a multifunctional sensor for an integrated measurement operation in ocean environments

研究代表者

福場 辰洋（FUKUBA TATSUHIRO）

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋工学センター・技術研究主任

研究者番号：80401272

研究成果の概要（和文）：

本研究では、海洋環境で使用可能な多機能な化学センサを開発・評価した。特に pH や pCO₂ 等の化学パラメタを計測する化学センサとして、CMOS 型 ISFET を使い、耐圧性能と特性を評価した。また、マイクロ流体デバイスと集積化し、複数の試料をセンサ素子に供給可能にし、さらにマイクロポンプを組み込み、現場での使用を可能にした。開発した装置を海中無人探査機等に搭載し、現場環境で評価を実施した。

研究成果の概要（英文）：

A multifunctional chemical sensor system that can be deployed at ocean environments was developed and evaluated for pH measurement. Integration of a microfluidic device and pumping system enabled highly reliable *in situ* operations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2011 年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2012 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・船舶海洋工学

キーワード：海洋、現場計測、マイクロ流体デバイス、pH、ISFET

1. 研究開始当初の背景

海洋環境において、一般に計測される塩分・水温・圧力等の基礎的パラメタに加えて、pH、pCO₂をはじめ、各種イオンや生体関連物質等の化学・生物学パラメタもまた、現場の状態を把握するために重要である。例えば pH は海水中の pCO₂ と密接に関連しながら変動する他、熱水噴出活動による低 pH 熱水の供給によって異常値を示すことが知られている。近年海洋環境で用いるための pH セン

サとして半導体素子である ISFET（Ion Sensitive Field Effect Transistor: イオン感応性電界効果型トランジスタ）が用いられ始めており、また新たな ISFET 素子として、信号累積機能を有する高感度 CMOS 型 ISFET も開発されてきている。

今後 ISFET 等を応用した化学・生化学センサを用いた現場多項目同時計測による新たな海洋科学を展開するには、深海などの極限的な現場環境でのセンサ校正やサンプル前処理

を含めた高度な運用を可能にする新たな基盤技術の確立が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、ISFETを応用した高精度な海洋多項目複合計測のための基盤技術の確立と実用展開を目的とする。海水のpH やpCO₂（二酸化炭素分圧）、各種イオンの濃度等の化学組成や生体関連成分を簡便かつ高精度に計測するために「高感度CMOS型ISFET」をセンサとして採用する。また、それに「マイクロ流体デバイス」を集積化することによって、現場センサ校正機能やサンプル前処理機能を有する「多項目複合計測センサ」を実現し、精度に加えて機能性・信頼性の向上も目指す。さらに、センサを実運用するための電装・制御系についても開発を行った上で実機の製作を行う。

多項目複合計測センサの性能を評価する為に、それを小型の海中探査機や海中ロボットに搭載するなどして実運用を行うことで、海洋計測分野における新たな展開を目指す。

3. 研究の方法

CMOS型ISFETを用いた計測および各種評価に必要なセンサ素子、および卓上型装置類を、本研究の目的に合わせて仕様を変更した上で導入した。また、送液の為にマイクロポンプの制御に必要な装置類についても導入し、組み合わせることで評価を実施した。マイクロ流体デバイスについては東京大学生産技術研究所・藤井（輝）研究室の設備を用いて作成した。

装置の実海域展開については主に独立行政法人海洋研究開発機構所有の無人探査機（ROV）および有人潜水船「しんかい6500」を利用して実施した。

4. 研究成果

平成22年度は、深海環境も含めた海洋環境での複合計測において求められるpH計測精度、連続計測期間及び頻度、およびセンサの大きさ等に関して整理し、多項目複合計測センサの設計要件を決定した。その結果電源、データロガー等の機能を全て有し、8時間程度の連続計測が可能な「スタンドアロン型」のセンサ開発を進めることとした。続いて、深海環境も含めた極限的な海洋環境における使用を想定して、高感度CMOS型ISFETの高圧・低温環境における基礎的な特性を評価し、6000mまでの深海環境でISFETが使用可能であることを実証した。また、現場における校正、サンプル前処理を可能とするためのオンチップバルブを集積化したシリコンゴム製マイクロ流体デバイス、及びそれを駆動するための電気浸透流ポンプなどを応用した小型送液ユニットの設計・製作を行

いISFETに搭載し性能を評価した。その結果、2種類のpH標準液を用いた現場校正及びそれと並行した連続pH計測が可能であることを実証した。最後に、高感度CMOS型ISFETについて、既存の電装・制御系を収納可能な耐圧容器を製作した上で無人海中探査機に搭載可能なプロトタイプ装置（図1）を作成し、スタンドアロン動作が可能であることを確認した。



図1 pHセンサプロトタイプ

平成23年度には、ポンプ・バルブと半導体化学センサの集積化法の改良を行った。現場校正やサンプル前処理機能などを有する高機能なセンサシステムを実現するために必要なマイクロポンプ、マイクロバルブについて、選定と最適な集積化法について検討および評価試験を行った結果、信頼性の高いマイクロバルブの作製方法および集積法を確立した。これにより現場校正機能の半導体化学センサへの集積化が可能となった（図2）。また、マイクロバルブの駆動圧力源として様々なマイクロポンプの使用を検討した結果、電気浸透流ポンプが、最も低消費電力かつ信頼性も実用レベルのバルブ駆動が可能であった（図3）。また、CMOS ISFETのための制御基板及びそれを格納する耐圧容器として、これまでより大幅に小型のものを採用することによって、現場計測システム全体の大幅な小型化を実現し、また消費電力も低減することができた。海水サンプルの取り込みに用いるポンプには小型のDCモータポンプを採用し、油漬容器に格納することで実海域での使用を可能にした。また、作製した小型のpHセンサシステムについて、小型送液系も含めて高圧環境下における評価試験を実施した結果、3000mまでの高圧条件下で運用可能であることが明らかとなった。加えて、pCO₂等の多項目同時計測に向けて、それを可能にするための半導体センサとマイクロ流体デバイスの集積化の方法について検討を行った。その結果、シリコンゴム製マイクロ流体デバイス及と計測に必須である参照電極としての塩化物イオン電極の簡便な集積化法を確立した。これにより参照電極及び半導体センサ部分を再利用しながら、マイ

クロ流体デバイスのみを交換することが可能になったため、多様な化学計測センサの開発の効率が飛躍的に高まった。

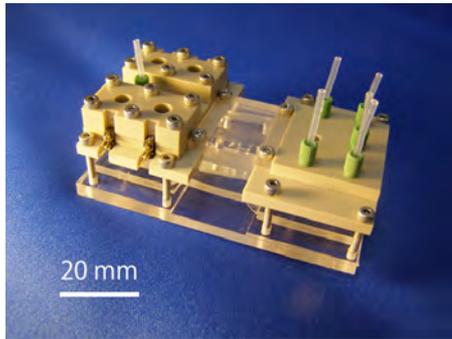


図2 溶液操作のための電気浸透流ポンプ組み込み型マイクロ流体デバイス

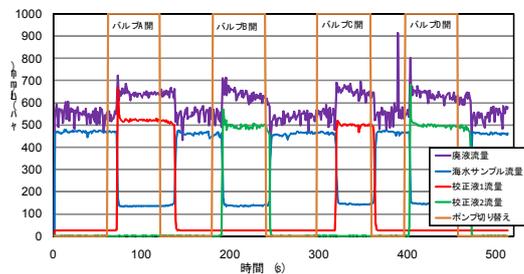


図3 マイクロ流体デバイスを用いてサンプル切り替えを行った結果

平成24年度は、昨年度までに高感度CMOS型ISFETとマイクロ流体デバイスを集積化することで完成させた、プロトタイプ型pHセンサを用いて、(1)複数素子を用いた高感度差分計測、(2)マイクロ流体デバイスの高機能化、(3)複数のpHセンサシステムの同時運用による信頼性の向上、及び(4)現場海域における試験運用を通じた(1)～(3)の性能評価を実施した。また、(5) CMOS型ISFETを用いたpCO₂計測に関する基礎検討を行った。

(1)については、2つの計測部を有するCMOS型ISFETとマイクロ流体デバイスを組み合わせることで、異なるサンプルを同時に計測し、その差分を高感度に検出することが可能な装置システムを構成した。また(2)については、塩化物イオン選択性電極からなる参照電極をその一部とする新たなシリコンゴム製マイクロ流体デバイスを試作・改良し機能の向上を実現した。

(3)については、プロトタイプ型センサシステムを2系統直列もしくは並列に接続して同時運用することが可能なシステムを構築した。また(4)については、独立行政法人海洋研究開発機構の「よこすか」「しんかい6500」を用いた研究航海において、南西諸島海域伊平屋熱水サイトにおいて実海域試験を実施した

(図4)。その際、しんかい6500の右舷・左舷からサンプルをシステムに導き、pHの差分

計測を実施した。その結果、ポンプ由来のノイズが測定に影響を及ぼし、分解能等については改善の余地が認められたが、低pHの熱水に由来する異常値をリアルタイムに検出することに成功した。(5)については、pHに加えて、多様な対象を計測することができる多項目同時計測ISFETセンサを実現するための、ガス交換膜の固定法などについて検討を行い、実現が可能であることを確認した。

以上、本研究を通して、高感度CMOS型ISFETに代表される新たな半導体化学センサを深海も含めた海洋環境で運用するための基礎的な技術を確認することができた。今後は本技術を応用したセンサ群を用いた海洋科学計測および資源探査などの展開が期待できる。



図4 差分計測のために「しんかい6500」に搭載されたpHセンサ

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)

[学会発表] (計16件)

- ① T. Fukuba, T. Kusunoki, Y. Maeda, K. Shitashima, M. Kyo, T. Fujii, T. Noguchi, M. Sunamura, “In situ chemical sensing for hydrothermal plume mapping and modeling” American Geophysical Union 2012 Fall Meeting (San Francisco, USA 2012.12.3)
- ② T. Fukuba, C. Provin, K. Mogi, H. Kinoshita, K. Okamura, M. Kyo, T. Fujii, “Microfluidic Devices for Ocean Science and Exploration” The 16th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2012) (Okinawa, Japan 2012.10.28-11.1)
- ③ 福場辰洋、藤井輝夫、許正憲、Christophe Provin、Blair Thornton、Adrian Bodennmann、茂木克雄、佐藤匠、高橋朋子、岡村慶、下島公紀、北村圭吾、前田義明、「深海現場複合計測による与論

- 海丘の熱水ブルームマッピング」ブルーアース'12 (東京, 2012.2.22-23)
- ④ T. Fukuba "Deep-sea Lab on a Chip" 9th Nano and Micro Systems (NAMIS) Workshop (Paris, France, 2011. June 27-29)
- ⑤ 福場辰洋、藤井輝夫、Christophe Provin、木下晴之、Blair Thornton、楠智行、島田龍平、正村達也、堀井幸子、鳴澤良友、許正憲、岡村慶、下島公紀、藤井武史、「現場化学センサ・分析装置を用いた北東伊豆名海域における新規熱水活動の探査：NT10-16調査航海概要」ブルーアース'11 (東京, 2011.3.7-8)
- ⑥ 藤井輝夫、福場辰洋、下島公紀、前田義明、許正憲、石橋純一郎、NT10-05Leg2航海乗船研究者「AUVによるマッピングに基づく適応的現場計測の試み-NT10-05Leg航海報告その1」ブルーアース'11 (東京, 2011.3.7-8)
- ⑦ T. Fukuba, C. Provin, H. Kinoshita, T. Kusunoki, M. Kyo, K. Shitashima, K. Okamura and T. Fujii, "Miniaturization of *in situ* Chemical / Biochemical Analyzers - Application of Microfluidic Technology" Trench Connection, International Symposium on the Deepest Environment on Earth, (Atmosphere and Ocean Research Institute (AORI), Kashiwa, Japan, 2010. 11.10-13)
- ⑧ T. Fukuba, C. Provin, H. Kinoshita, T. Kusunoki, M. Kyo, K. Shitashima, K. Okamura, T. Fujii, "Microfluidic Devices as Novel Tools for Oceanography" Techno-Ocean 2010 (Kobe, Japan, 2010.10.14)
- ⑨ T. Kusunoki, T. Fukuba, M. Kyo, T. Fujii, "Development and Evaluation of a pH Sensor with Microfluidic Device - Towards reliable pH measurement in Deep-sea Environments" Techno-Ocean 2010 (Kobe, Japan, 2010.10.14)
- ⑩ H. Kinoshita, T. Atsumi, T. Fukuba, T. Fujii, "Active Micro Flow-Rate Regulation Technique based on Soft Membrane Deformation using Miniaturized Electroosmotic Pumps" The 14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2010) (Groningen, The Netherlands, 2010. 10. 3-7)
- ⑪ 福場辰洋「マイクロ流体デバイス技術の基礎と海洋現場計測への応用」、第98回海中工学研究センター勉強会MIND (追浜・海洋研究開発機構、2010.7.29)
- ⑫ 福場辰洋「海洋環境モニタリングのための新技術開発」、海洋アライアンス・シンポジウム第5回東京大学の海研究 [地球システムとしての海] (東京・東京大学小柴ホール、2010.7.12)
- ⑬ 福場辰洋、木下晴之、プロヴァンクリストフ、藤井輝夫「海底資源探査の為にマイクロ流体デバイス応用と展開」、ワークショップ「海底資源開発を目指した海底観測機器開発の最前線2010」 (東京・東京大学生産技術研究所、2010.7.9)
- ⑭ 福場辰洋、玉井雄一朗、許正憲、下島公紀、藤井輝夫、「マイクロ流体デバイス集積化による校正機能付きISFET化学センサの開発」電気学会 センサ・マイクロマシン部門総合研究会 (東京, 2010. 6. 17-18)
- ⑮ 福場辰洋、木下晴之、プロヴァンクリストフ、許正憲、藤井輝夫、「マイクロ流体デバイスを応用した海洋環境計測」第21回 化学とマイクロ・ナノシステム研究会 (CHEMINAS) (東京、2010. 6. 10-11)
- ⑯ 楠智行、福場辰洋、許正憲、下島公紀、藤井輝夫、「極限環境における高精度pH計測のための現場校正ISFETの開発」第21回 化学とマイクロ・ナノシステム研究会 (CHEMINAS) (東京、2010. 6. 10-11)

6. 研究組織

(1)研究代表者

福場 辰洋 (FUKUBA TATSUHIRO)
独立行政法人海洋研究開発機構・海洋工学センター・技術研究主任
研究者番号：80401272

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

藤井 輝夫 (FUJII TERUO)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号：30251474