

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02354

研究課題名（和文）海洋資源探査と環境計測に向けた革新的現場ナノ計測技術の創出

研究課題名（英文）Creation of innovative on-site nano-measurement technology for marine resource exploration and environmental measurement

研究代表者

クレモン ニコラ（Clement, Nicolas）

東京大学・生産技術研究所・客員研究員

研究者番号：10838311

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノトランジスタ技術を応用して、現場型レアアース元素センサの実現を目指した。中核となるシリコンナノトランジスタの評価の結果、希土類金属イオン（ランタン）を検出でき、ナノトランジスタ/液体界面での非クーロン力支配型イオン特異的相互作用による超ネルンスト応答を示すことを明らかにした。センサ評価と同時に、海洋環境に展開する為の要素技術として、減圧用マイクロ流体デバイスによる深海の高圧を用いた送液技術を実証した。また、3Dプリンタ製の耐圧容器、送液制御ユニット、ナノトランジスタ、計測用電装系からなるプロトタイプを構築し、ナノトランジスタを用いたレアアース元素検出の可能性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は先端的な計測技術であるナノトランジスタ技術を海中での現場計測に適用しようとする点において、極めて独創的な取り組みである。ナノトランジスタ技術の面からは、この技術を用いたレアアース元素、特に3価イオンの検出についてはこれまでほとんど進んでおらず、本研究の成果は学術的にも意義がある。さらに、ラボスケールでの評価にとどまらず、深海も含めた海洋環境への展開を見据え、小型送液系や耐圧容器との集積化に必要な基盤技術の開発を進めるなど、海洋工学の観点からも新規性が高い。本技術が実用化されることによって海洋環境における資源探査および環境影響評価の効率を向上できると期待できる点で、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to realize an in-situ rare-earth element (REE) sensor by applying nanoscale transistor technology. As a result of the evaluation, we have shown that the nanoscale transistors can sense rare earth metal ions (Lanthanum) with high sensitivity, showing a super Nernstian response due to non-Coulombic ion-specific interactions at the nanoscale transistor/liquid interface. At the same time, fundamental technologies were developed and evaluated for underwater deployment. Here, we evaluated the pumping method using hydrostatic pressure at deep-sea. In addition, the prototype demonstrator with the miniature pressure tight housing, the flow control unit, the nanoscale transistor, and the electronics was constructed. In conclusion, this study successfully demonstrated the possibility of REE detection using the nanoscale transistor.

研究分野：ナノセンサ

キーワード：ナノトランジスタ 海洋計測 レアアース元素

1. 研究開始当初の背景

排他的経済水域 (EEZ) を含む日本近海の広大な海底においては、レアメタルやレアアースなどの天然鉱物資源が発見されており、それらの開発への期待が高まっている。一方、効率的な資源探査や資源開発に伴う環境影響評価に利用できる実用的な現場型レアアース元素 (REE) センサや分析装置は実現されていない。

これまでに REE の検出のための新しい測定方法が提案されているが、それらは全て大型の装置を必要とする。将来的に、自律型海中ロボットや水中ドローンなどの小型の海中観測プラットフォームを用いた運用が可能な、小型の現場型センサによる REE の検出を可能にするには技術的なブレークスルーが必要である。今日までに、電気化学測定手法に基づく小型の海中化学センサデバイスが開発されており、金属イオン検出用に開発されているものもあるが、小型センサによる REE の選択的検出は、依然として困難なミッションである。

一方で、近年、ナノトランジスタを用いた新規センサ研究の分野において、幅広い標的イオン種の検出が可能であることが実証されてきている。さらに同技術を用いることで、複数の元素を含む試料の複合計測にも応用できることが明らかになっている。また、分子選択層を用いることで、高特性・高感度のセンサデバイスの実現も期待できる。しかしながら、REE 検出用の新たな現場型センサデバイスの実現には、様々な基礎評価と技術開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、最先端のナノトランジスタ技術を応用し、深海環境でも展開可能な小型レアアースセンサデバイスの実現を目指す (図 1)。具体的には、ネルンスト応答原理により感度低下が予想される 3 価の REE (La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Eu^{3+} など) の検出に焦点を当て、いくつかのタイプのナノスケールトランジスタについての評価を実施する。また、機能的に集積化された現場型センサデバイスの実現に向けて、センサによる計測と校正のためのマイクロ流体技術に基づいた送液制御ユニットの開発と集積化を行う。さらに、ナノトランジスタデバイスに、送液制御ユニット、小型制御・計測回路、および耐圧容器を組み合わせることで、現場展開のためのプロトタイプとして完成させる。



図 1 超小型 REE センサの概念図。ナノトランジスタ、マイクロ送液制御ユニット、小型電装系、小型耐圧容器が集積化されている。

3. 研究の方法

まず、REE の一つであるランタンの検出について、本研究の中核となるナノトランジスタを用いた評価を実施した。ナノトランジスタの評価はすべて、プローブステージと、センサへのサンプル供給用のマイクロ流体チューブ、及びポンプを備えたファラデーケージ内で実施した。同時

に、センサデバイスの選択層に使用する受容体分子の合成にも取り組んだ。これにより、特定の REE の検出感度と特異性の向上が期待できる。

マイクロ流体デバイスは、ファラデーケージ内での実験評価用に、ナノランジスタとマイクロ流体送液セットアップのインターフェースとして設計・製作した。これは、海中展開型のセンサデバイスのプロトタイピングにも利用できる。マイクロ送液制御ユニットは、サンプルおよび標準溶液をセンサデバイスに供給するために設計した。送液制御ユニットの開発には、複数の FDM-3D プリンタとマテリアルジェット 3D プリンタを用いた。電子回路とナノランジスタのインターフェースには、化学的・電氣的に不活性な PEEK から作製した部材を用いた。シリコンベースの減圧用マイクロ流体デバイスの製作には、DRIE (Deep Reactive Ion Etching) 技術を用いた。また、高水圧下での評価を行うために、机上型の圧力試験水槽を導入した。

最後に、海洋の現場で測定するための電子回路とのインターフェースや耐圧容器など、現場型 REE センサのデモ機を完成させるための周辺機能を集積化した。小型の耐圧容器の製作には、マテリアルジェット式 3D プリンターを用いた。

4 . 研究成果

まず、中核となるシリコンナノランジスタの評価の結果、REE の一種であるランタンを検出できることを示した (図2) また、ナノランジスタ / 液体界面での非クーロン力支配型イオン特異的相互作用による超ネルンスト応答を示すことを明らかにした。加えて本評価中に、デバイスの S/N 比を最適化する新しい方法を見いだした。[Y. Kutovyi et al. Sci.Rep. 10, 12678 (2020)]。また、分子選択膜として自己組織化単分子膜の設計と合成に取り組んだ。最適化された受容体設計に従って合成された人工受容体は、今後ナノランジスタだけでなく、より幅広い電気化学センサデバイスへ適用が期待できる。

ナノランジスタの評価と同時に、海洋の環境に展開するための要素技術の開発と評価を実施した。その中で、深海の水圧を用いて流体の制御を行う方法を見いだした。樹脂製チューブに加えて、マイクロ加工技術によって製作したシリコン製デバイスを用いた減圧と送液が実際に可能であることを示すことができた [T. Fukuba et al., 2023 IEEE Underwater Technology (UT '23)]。

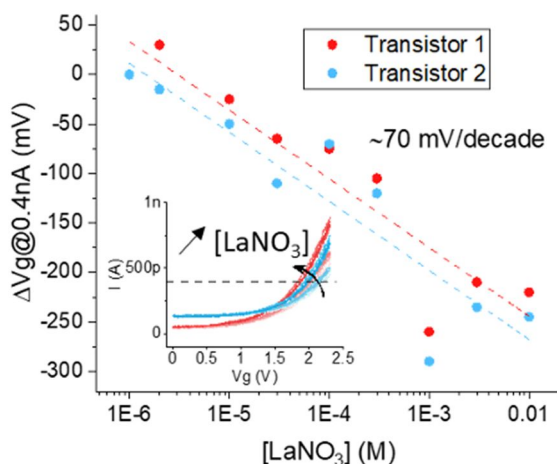


図 2 ゲート電圧の変化と LaNO₃ 濃度の関係および電流とゲート電圧の関係



図 3 マイクロ加工技術によって製作した減圧用マイクロ流体デバイス

最後に、3Dプリンタで製作した小型耐圧容器、送液制御ユニット、およびナノトランジスタ、計測用電装系からなるプロトタイプを構築した。海洋試料を用いた分析・評価や深海環境での応用は、今後の課題として残されているが、本研究では、ナノトランジスタを用いた希土類元素検出の可能性を示すことができた。さらに海洋の現場での展開に必要な流体・制御システム等の基盤技術を確立することで、目的を達成することができた。

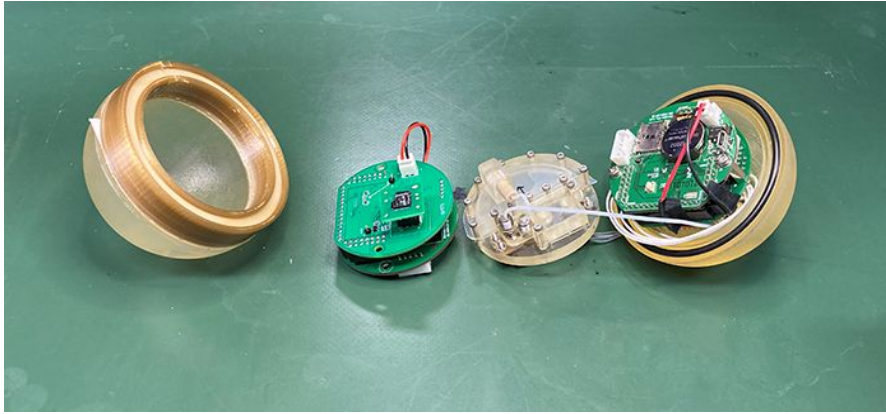


図 4 ナノトランジスタ、データロガー基板、送液制御ユニット、小型耐圧容器からなるプロトタイプセンサ

【参考文献】

Y. Kutovyi, I. Madrid, I. Zadorozhnyi, N. Boichuk, S. H. Kim, T. Fujii, L. Jalabert, A. Offenhaeusser, S. Vitusevich, and N. Clément, “Noise suppression beyond the thermal limit with nanotransistor biosensors” *Scientific reports*, 10(1), 12678. 2020

T. Fukuba, M. Bergaud, S. Grall, S. Li, S- H, Kim, A. Fujiwara, K. Nishiguchi, N. Clément, “Application of Ambient Pressure-Driven Pumping Technology towards Ultra Low-Power Underwater Sensing”, UT '23 (Tokyo, 2023. 3.6-9), Proceedings pp. 227-231, 2023

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Y. Kutovyi, I. Madrid, I. Zadorozhnyi, N. Boichuk, S.-H. Kim, T. Fujii, L. Jalabert, A. Offenhaeusser, S. Vitusevich & N. Clement	4. 巻 10
2. 論文標題 Noise suppression beyond the thermal limit with nanotransistor biosensors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12678
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-69493-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Kutovyi, I. Madrid, I. Zadorozhnyi, N. Boichuk, S.-H. Kim, T. Fujii, L. Jalabert, A. Offenhaeusser, S. Vitusevich & N. Clement	4. 巻 60
2. 論文標題 Single-trap phenomena stochastic switching for noise suppression in nanowire FET biosensors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBG03
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abdc87	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 5件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Nicolas Clement
2. 発表標題 The rise of quantum Bioelectrochemical devices
3. 学会等名 Tsukuba conference for future shapers, (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nicolas Clement
2. 発表標題 From quantum bioelectrochemistry to blood sensors
3. 学会等名 workshop on bioengineering methods in liver reconstruction, Compiègne, France (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nicolas Clement
2. 発表標題 Quantum transport and chemistry for smart nanosensors,
3. 学会等名 EM-NANO2019, June 2019, Nagano (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nicolas Clement
2. 発表標題 Nanoscale sensors towards deep-sea measurement of rare-earth elements
3. 学会等名 DOMAT (Deep Ocean advanced Measurements with Advanced technologies), U.Tokyo (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsuyoshi Minami
2. 発表標題 Development of chemical sensor for easy detection of metal ions
3. 学会等名 DOMAT (Deep Ocean advanced Measurements with Advanced technologies), U. (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tatuhiko Fukuba
2. 発表標題 Application of Ambient Pressure-Driven Pumping Technology towards Ultra Low-Power Underwater Sensing
3. 学会等名 UT ' 23 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

分子認識センサで挑む新たな海洋計測
<https://sites.google.com/view/fukuba-lab/>
Quantum Transport and Chemistry for Smart sensing
<http://nicolasclément.blog/ja/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	南 豪 (Minami Tsuyoshi) (70731834)	東京大学・生産技術研究所・准教授 (12601)	
研究分担者	福場 辰洋 (Fukuba Tatsuhiko) (80401272)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・研究プラットフォーム 運用開発部門・主任研究員 (82706)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------