

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本-フランス共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「トランジスタ型超高感度イオンセンサーの開発とセシウムイオン検出への応用」
2. 研究期間：平成 28 年 9 月～令和 2 年 3 月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	若山 裕	副拠点長	物質・材料研究機構	研究総括
研究参加者	Jonathan Hill	グループ リーダー	物質・材料研究機構	分子合成
研究参加者	早川 竜馬	主任研究員	物質・材料研究機構	センサーの評価
研究参加者	Tin Nguy Phan	博士課程学 生	九州大学 物質・材料研究機構	センサーの作製 と評価
研究参加者	渡辺 みか	技術員	物質・材料研究機構	評価・測定
研究期間中の全参加研究者数			5名	

フランス側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Anne Charrier	Researcher	Aix-Marseille Univ, CNRS, CINA M	研究総括 脂質分子膜作製
主たる 共同研究者	Jean-Manuel Raimundo	Professor	Aix-Marseille Univ, CNRS, CINA M	分子認識プロ ーブ合成
主たる 共同研究者	Matthieu Petit	Associate Professor	Aix-Marseille Univ, CNRS, CINA M	センサーの作製
研究参加者	Volkan Kilinc	Student	Aix-Marseille Univ, CNRS, CINA M	センサーの作製 と評価
研究期間中の全参加研究者数			4名	

4. 国際共同研究の概要

本研究の目的は高感度と高選択性に加えいつでもどこでも測定が可能な小型のセシウムイオンセンサーを開発することにある。このため電解質有機トランジスタを基本構造として、脂質分子膜やイオン認識分子を精密に組み上げることによりこの目的を達成する。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

目標とするイオンセンサーは高感度で高選択性という基本機能に加え、小型で運びやすく、いつでもどこでも測定ができるという要求を満たす必要がある。特に本課題では河川や湖水、海水中など水中に広く分布しているセシウムイオンの検出を対象を絞る。これらの要求を満たす素子として、イオンを含む電解質を通してゲート電圧を印加する電解質有機電界効果トランジスタ(Electrolyte-gated organic field-effect transistor : EG-OFET)を基本的な素子構造とした。この EG-OFET ではイオンからの電氣的な信号をトランジスタの閾値電圧の変化として読み取ることができる。この閾値電圧が 10 mV オーダーと極めて低いため、わずかなイオンでも閾値電圧の変化量として高い感度で測定できる。ただしこの優位性を発揮

するためには素子の構成要素(有機半導体層、脂質分子膜、イオン認識分子、金属電極)を精密に組み立てる必要がある。例えば脂質分子膜は極薄のゲート絶縁層としての機能とイオン認識分子を固定化するという機能の二つの役割を果たすため重要な構成要素となっている。本研究ではこれら個々の要素を精密に合成するだけでなく、それらを高精度で組み上げることにより、従来技術を凌駕するセンサーを開発する。具体的な目標はセシウムイオン濃度と閾値電圧の関係を明瞭にしたイオン濃度検出線を確認することにある。

センサーの中心的役割を担うのは、カリックスアレンを土台にしたクラウンエーテルであり、その分子立体構造を精密に設計することにより、Cs イオンと高い選択性を持って錯体を形成することに成功した。これを有機トランジスタのチャンネル表面上の脂質単分子膜に固定化したセンサーを作製したところ、トランジスタの閾値電圧(V_{th}) がセシウムイオン濃度に対して明確な比例関係があることを見出し、イオン濃度検出線を確認することができた。特にその検出濃度範囲が 10 桁($10^1 \sim 10^9$ ppb)にもおよぶこと、検出線の傾きは 15mV/桁であること、測定下限が 10^{-8} ppb と極めて低いことなど多くの優位性を持つ。これは極めて広い濃度範囲で定量的な測定ができることや従来の誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)の測定限界(10^3 ppb)を大きく凌駕するといったことを意味する。さらに Na^+ , K^+ および Cl^- といった競合イオンが共存する中でもこの特性が観測でき、高い選択性を有することも示された。

5-2 国際共同研究による相乗効果

この研究チームは、有機合成化学、コロイド化学、電気工学、電子デバイス物理といった異なる専門分野の研究者で構成されている。上述したようなイオンセンサーはこのように異分野連携でのみ達成できたことを強調したい。この共同研究を実効的なものにするため我々は人材交流を重視した。実際の日仏両国からそれぞれの機関を頻りに訪れ、実際の実験や意見交換を活発に実施した。このような相互訪問を主に担ったのは博士課程の学生など若手研究者であり、若手にとっては自らの知見と経験を広げるための有意義な経験となった。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

世界保健機関(WHO)および日本の厚生労働省では飲料水や食物に含まれる放射性物質の許容量を厳格に規定している。例えば飲料水に含まれる放射線量は 10 ベクレル/kg と極めて低い量しか許容されていない。これは水中に含まれる Cs イオン濃度としては 3×10^{-6} ppb に相当する。このような微量の金属を定量的に測定することは、従来の既存技術では実施不可能であった。しかし我々が開発したイオンセンサーなら十分に測定できる。しかもこのイオン検出は Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- など様々なイオンが共存する海水中でも可能であることが実証された。このような環境下では従来の ICP-MS や原子吸光分析法(AAS)では Na などの信号が強く観測されるため、Cs イオンの検出が不可能であったがこれを可能にした。福島第一原子力発電所事故後には広い範囲にわたって放射性セシウムイオンが分布することとなった。我々の開発したセンサーはそういった状況に対して大きな役割を果たすことができる。なお今回の研究では Cs イオン検出に特化したのが、イオン認識分子を適宜変えれば、Cs 以外のイオンセンサーにも展開可能である。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
 Japan - France Joint Research Program
 Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Versatile ultra-sensitive FET sensor: Application to the detection of Cesium in natural water」
2. Research period : September, 2016 ~ March, 2020
3. Main participants :
 Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Yutaka Wakayama	Deputy director	NIMS	Research Director
Collaborator	Jonathan Hill	Group leader	NIMS	Syntheses of sensor materials
Collaborator	Ryoma Hayakawa	Senior Researcher	NIMS	Measurement of sensing properties
Collaborator	Tin Phan Nguy	Student	NIMS, Kyushu Univ.	Fabrication and measurement of sensing properties
Collaborator	Mika Watanabe	Technical staff	NIMS	Technical support
Total number of participants throughout the research period: 5				

France-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Anne Charrier	Researcher	Aix-Marseille Univ, CNRS, CINaM	Research Director
Co-PI	Jean-Manuel Raimundo	Professor	Aix-Marseille Univ, CNRS, CINaM	Syntheses of sensor materials
Co-PI	Matthieu Petit	Associate Professor	Aix-Marseille Univ, CNRS, CINaM	Measurement of sensing properties
Collaborator	Volkan	Ph. D student	Aix-Marseille Univ, CNRS, CINaM	Fabrication and measurement of sensing properties
Total number of participants throughout the research period: 4				

4. Summary of the international joint research

To control and monitor the toxic heavy metals are critical issues for environmental conservation. In general, conventional analytical techniques, such as ICP-MS and AAS, have been used for the metal analysis. However, these techniques need large facilities in laboratories, preventing frequent and on-site monitoring. Furthermore, requirement for detection of radioactive metals, even though the amount is very small, has been increased particularly after the tragic accident at Fukushima Nuclear Power Station (NPS) in 2011. To meet these requirements, we develop a novel Cs ion sensor with high sensitivity, selectivity and portability. Our approach is to a field-effect transistor-based sensor, key components of which are consisted of organic molecular materials: organic semiconductor for transistor channel, lipid membrane for gate dielectric layer and calixarene/crown ether-based ion probe. Each component is carefully synthesized and assembled to maximize the sensing performance. Importantly, our approach can be extended to other ion sensing simply by designing ion probes

appropriately for specific analytes. That is, the Cs-sensor of this project is a proof-of-concept and has a versatility for further applications.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

● **Electrolyte-gated organic-field effect transistor for Cs ion sensing**

Our sensor needs to meet some requirements those are portability, sensitivity and selectivity. Another key issue is that the target analyte is Cs ions in water solution. Electrolyte-gated organic field-effect transistor (EG-OFET) can satisfy all these requirements. The size is around 15 mm square, enabling portability for on-site measurements. Gate bias voltage is applied through electrolyte, which includes metal ions. Then, threshold voltage is drastically reduced on the 10mV order. This is advantageous for high sensitivity. The calixarene/crown ether-based ion probe forms a metal-complex only with Cs ion to attain high selectivity. The device components (metal electrodes, organic semiconductor, lipid membrane, ion probe) should be well assembled. In particular, the lipid membrane plays two important roles those are to form ultra-thin gate dielectric layer and to immobilize the ion probes on the membrane surface. Electrical signal from Cs ion can be detected as the variation in threshold voltage of the transistor. A goal of this project is to establish a calibration line between threshold voltage and Cs ion concentration.

● **Project main results**

We successfully established clear dependence of the threshold voltage (V_{th}) on the Cs ion concentration. That is, the V_{th} showed a linear decrease with increasing Cs ion concentration. This relation can be used as the calibration line for quantitative estimation of Cs ion in water solution. Very wide linear range was observed from 10 ppb to 10^{-9} ppb range (10 order of dynamic range). The slope of the linear range was 15mV/decade, which is enough high to determine ion concentration. The lower limit of the quantitative detection was 10^{-8} ppb, which is five order lower than that of ICP-MS (10^{-3} ppb). Such linear relation was observed even in electrolyte including other competitive ions (Na^+ , K^+ and Cl^-). In this manner, the high sensitivity and selectivity were attained by our EG-FET ion sensor.

These excellent sensing properties were achieved by both organic synthesis of lipid membrane and ion probe and fine assemblies of the device components. That is, interdisciplinary collaboration among synthetic chemistry, electrochemistry and device physics worked very well by France-Japan bilateral cooperation.

5-2 Synergistic effects of the joint research

Our collaboration team is consisted of researchers with different backgrounds: organic synthetic chemistry, colloid chemistry, electrical engineering and device physics. Our achievements are attainable only by such interdisciplinary collaboration. Here, we put an importance on personal exchanges for the practical and effective collaboration. During the project period, research members of both sides (France and Japan) have visited to each other very often to conduct and promote collaborative works, including both experiments and exchange of idea. These reciprocal visits were done mainly by young scientist, including Ph. D students. We believe that we were able to provide fruitful experience to young members.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

World Health Organization (WHO) defined a regulation, which determines the upper level of radioactivity in foods and water. For example, only 10 becquerel/kg is allowed in drinking water. This is comparable to the concentration of 3×10^{-6} ppb of Cs in water. Such low concentration is not detectable by conventional techniques. Meanwhile, our sensor can cover even such low concentration. Additionally, our sensor was found to work in seawater. In general, seawater contain a lot of competing ions, such as Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- and so on. These ions preclude the measurements in ICP-MA or AAS. However, the high selectivity of our sensor makes it possible to detect Cs ion even in seawater. This is advantageous for practical use.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) : 発表件数 : 計 3 件

・査読有り : 発表件数 : 計 3 件

1. V. Kilinc, C. Henry-de-Villeneuve, T. P. Nguy, Y. Wakayama, A. M. Charrier, J.-M. Raimundo, "Novel and innovative interface as potential active layer in Chem-FET sensor devices for specific sensing of Cs⁺", *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019) 11, 47635-47641. DOI: 10.1021/acsami.9b18188
2. T. P. Nguy, R. Hayakawa, V. Klinic, M. Petit, J. M. Raimundo, A. Charrier, Y. Wakayama, "Stable operation of water-gated organic field-effect transistor depending on channel flatness, electrode metals and surface treatment", *Jpn. J. Appl. Phys.* (2019) 58, SDDH02_1-5 DOI: 10.7567/1347-4065/ab09d2
3. T. P. Nguy, R. Hayakawa, V. Kilinc, M. Petit, Y. S L V Narayana, M. Higuchi, J.-M. Raimundo, A. Charrier, Y. Wakayama, "Electrolyte gated-organic field effect transistors with engineered lipid monolayers for sensor applications with tunable pH sensitivity" *Appl. Phys. Exp.* (2020) 13, 011005_1-5. DOI: 10.7567/1882-0786/ab5322

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 5 件

・査読有り : 発表件数 : 計 5 件

- 1 Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama, "Vertical resonant tunneling transistors with molecular quantum dots for large-scale integration", *Nanoscale*, (2017) 9, 11297. DOI: 10.1039/c7nr02463k
- 2 Pavel Svec, Whitney A. Webre, Gary J. Richards, Jan Labuta, Yutaka Wakayama, David Miklík, Paul A. Karr, Toshiyuki Mori, Katsuhiko Ariga, Francis D'Souza and Jonathan P. Hill, "Phenanthroline-fused Pyrazinacenes: One-pot Synthesis, Tautomerization and a Ru(II)(2,2'-Bipy)2 Derivative", *Eur. J. Inorg. Chem.* (2018) 2541-2548. DOI: 10.1002/ejic.201800283
- 3 Kazuyoshi Kobashi, Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama, "Multi-level logic circuit based on organic anti-ambipolar transistor", *Nano Letters* (2018), 18, 4355-4359. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01357
- 4 Shinsuke Ishihara, Jan Labuta, Zdeněk Futera, Shigeki Mori, Hisako Sato, Katsuhiko Ariga, Jonathan P. Hill, "NMR Spectroscopic Determination of Enantiomeric Excess Using Small Chiral Molecules." *J. Phys. Chem. B.* (2018), 122, 5114-5120. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03684

*その他の著作物 (相手側研究チームとの共著総説、書籍など) : 発表件数 : 計 0 件

該当なし

*その他の著作物 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など) : 発表件数 : 計 0 件

該当なし

2. 学会発表

*口頭発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 10 件 (うち招待講演 : 3 件)

*口頭発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 44 件 (うち招待講演 : 29 件)

*ポスター発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 6 件

*ポスター発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数：計 5 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

1st France-Japan joint workshop on molecular technology for advanced sensors, 主催者：若山裕 (NIMS・副拠点長)、物質・材料研究機構 (日本・つくば) 2018 年 6 月 4 日 参加人数 40 名程

2nd France-Japan joint workshop on molecular technology for advanced sensors, 主催者：Anne Charrier (CNRS・研究員), 若山裕 (NIMS・副拠点長)、ニース国際会議場 (フランス・ニース) 2019 年 5 月 31 日 参加人数 60 名程

4. 研究交流の実績 (主要な実績)

【合同ミーティング】

- ・2016 年 2 月 2 日：キックオフミーティング、ANR 事務所、パリ、日本。両国のチームメンバーが今後の研究計画を ANR および JST に発表した。
- ・2018 年 3 月 20 日：中間報告会、ANR 事務所、パリ、日本。両国のチームメンバーが研究進捗を ANR および JST に報告した。
- ・2018 年 6 月 2 日～6 日：フランスから研究員 3 名と学生 1 名が滞在して、日本側が主催するシンポジウムに参加すると同時に研究進捗と計画について打ち合わせた。
- ・2019 年 2 月 20 日～24 日：研究打合せ、CNRS, マルセイユ、フランス。日本から研究員が訪問して、実験手法、進捗、今後の計画について打ち合わせた。

【学生・研究者の派遣、受入】

- ・2017 年 1 月 6 日～16 日：日本から学生 1 名が、約一週間滞在して予備実験に着手した。
- ・2017 年 2 月 27 日～3 月 12 日：フランスから研究員 3 名と学生 1 名が滞在して、実験および研究計画について打ち合わせた。
- ・2017 年 7 月 2 日～16 日：日本から学生 1 名と研究員 1 名が約二週間滞在して、脂質分子膜の成膜条件とその解析手法について実験を実施した。
- ・2018 年 4 月 15 日～28 日：日本から学生 1 名が約二週間滞在して、EG-OFET の作製・評価法に関する実験を実施した。
- ・2019 年 1 月 20 日～2 月 9 日：フランス側から学生 1 名が約三週間滞在して、分子認識プローブのグラフト重合とイオン検出評価について実験を行った。
- ・2019 年 2 月 10 日～24 日：日本から学生 1 名が約二週間滞在して、EG-OFET によるイオン濃度評価に関する実験を実施した。
- ・2019 年 9 月 29 日～10 月 26 日：フランス側から学生 1 名が一ヶ月滞在して、EG-OFET によるイオン濃度評価に関する実験を実施した。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：1 件

6. 受賞・新聞報道等

- 1 応用物理学学会論文賞 若山裕、2017 年 9 月 5 日
- 2 Best Poster Award (KJF-ICOMEF 2019), Tin Phan Nguy, 2019 年 8 月 30 日
- 3 Outstanding Paper Award (MNC2018), 早川竜馬、若山裕 2019 年 10 月 29 日

7. その他

茨城大学中里亮治准教授の協力の下、福島県の帰還困難区域の河川から採取した水のセシウム濃度を実測した。現在、他の測定技術との比較検討を進めている。