

研究種目：基盤研究（S）  
 研究期間：2004～2008  
 課題番号：16101004  
 研究課題名（和文）ナノ物体の物性計測と可視化観察の同時遂行を目指すナノ・ハンド・アイ・システム  
 研究課題名（英文）Nano Hand-Eye System for Simultaneous Imaging and Characterization of Nano Objects  
 研究代表者：  
 藤田 博之（FUJITA HIROYUKI）  
 東京大学・生産技術研究所・教授  
 研究者番号：90134642

#### 研究成果の概要：

現在大きな注目を浴びているナノテクノロジーに関して、電子顕微鏡でナノサイズの物体を観察しながら、マイクロマシンの超微細ピンセットなどを用いて物体を機械的に操作することに成功した。電気的特性や機械的な強度、変形などを測り、ナノサイズ特有の現象を数多く発見した。例えば、シリコンはマクロサイズでは極めて脆い材料だが、それで作ったナノワイヤを引っ張ると元の長さの20倍まで伸びる超塑性を示した。

#### 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	28,100,000	8,430,000	36,530,000
2005年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2006年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2007年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2008年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
総計	87,700,000	26,310,000	114,010,000

研究分野：マイクロ・ナノメカトロニクス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・デバイス

キーワード：マイクロマシン、ナノ加工、ナノワイヤ、透過電子顕微鏡、ナノマニピュレーション、生体分子モータ

#### 1. 研究開始当初の背景

ナノ物質のマニピュレーション技術は、ナノテクノロジー及びバイオテクノロジーを推進する上で重要となるナノ物体の物性評価に不可欠であるため、その実現が待たれている。ナノ物体の捕獲や操作は、原子間力顕微鏡プローブを用いて行った例があるが、物体はそのプローブと基板との間に固定されているので、それを別の手段で観測したり、別空間へ移動させて解析に供することはできなかった。さらに、操作と可視化を同一のプローブで行うため、操作中に物体がどのように変化しているのかを、実時間で明らか

かにすることが原理的に不可能であった。また微小な固定電極ギャップ間にナノ物質を捉える実験、光ピンセットで水中のDNA分子を操作する実験や、カーボンナノチューブを走査型原子間力顕微鏡のプローブ先端部に取りつける方法で、ナノグリッパを作製した例なども報告があるが、いずれも駆動の自由度や動作環境および計測可能なパラメータにおいて大きな制約があった。このため、ナノ物体の操作と観測を独立して行えるシステムが必要とされていた。

先駆的な例として、透過電子顕微鏡内に走査プローブ顕微鏡を組み込み、試料に接触し

たプローブが離れる際に形成されるナノワイヤの伸長と破断を実時間観測した例があるが、圧電アクチュエータ動作のドリフトやヒステリシスの問題や、ナノ物体の捕獲や操作が行えないなどの制約があった。ナノ物体の操作と評価が可能な微細ツールを作るために、半導体微細加工に立脚したマイクロマシニング技術が有望であるが、この技術で作製したデバイスによるナノ物体操作に関しては、まだ開発の歴史が浅い。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、我々がこれまで培ってきたナノマシン技術で作ったツールをナノ物体の操作や評価に用い、高分解能透過電子顕微鏡技術等の可視化技術を組み合わせることで、ナノハンド・ナノアイ・システム(図1)へとさらに発展させて、汎用の技術として確立することである。これにより、ナノ構造の自在なハンドリングと、ナノ機能の計測制御、ナノ物体の実時間可視化観測が可能なシステムへと展開し、ナノ領域における新しい科学技術の領域を切り開く手段を提供することができる。すなわち、ナノギャップを持つ対向ナノプローブやそれと一体化したマイクロアクチュエータなどのデバイス作製技術、及び透過型電子顕微鏡等による「その場」観察技術を融合して、DNA等の生体分子やカーボンナノチューブ、ナノ粒子、人工合成した巨大分子のようなナノ物体の自由なマニピュレーション技術を提供するとともに、その機械的・電磁氣的・光学的な計測技術を確立することを目標とする。

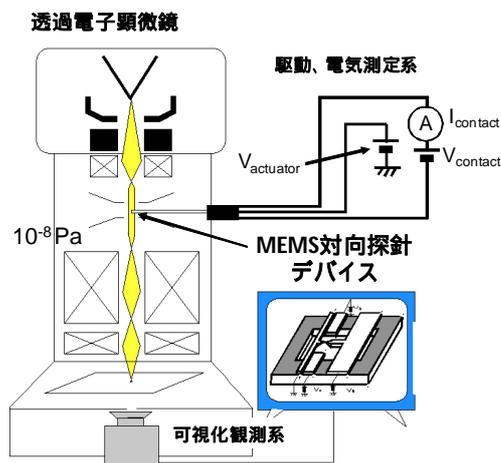


図1 MEMS-in-TEM ナノ・ハンド・アイシステム

まず単一ナノ物体の捕獲技術を確立し、それを真空中など望みの環境に運び、顕微鏡で直視観測しながら、物性を測る技術を開発する。次にプローブに多機能を付加し、様々の

パラメータの計測・評価を可能にする。具体的には力計測機能を備えた多端子測定用プローブによるDNA分子やカーボンナノチューブの歪み抵抗効果測定、マルチナノプローブによる生体分子モータの動作の高時間分解測定、などを試みる。

## 3. 研究の方法

### <ナノハンドグループ>

ナノハンドグループでは対向型ナノプローブの高機能化を行ない、種々のナノ物体操作ツール及び計測用ツールを提供することが最終的な目標である。そのため、用途に応じたマイクログリッパの設計と製作、駆動などを研究する。

#### (1) 溶液中及び試料基板上的ナノ物体の捕獲

マイクロチャンネル中を泳動する物質を蛍光顕微鏡により観察しながら、電界操作により単一物質に分離してナノピンセットで溶液中から分取する方法を試みる。そのために、マイクロチャンネルとナノピンセット先端に相当する微細電極を組み合わせたシステムを構築する。本研究ではニーズの多いDNA分子の単一捕獲実験を行う。誘電泳動法はDNA分子以外にも適用できるものであり、上述の原理で単一捕獲が可能になればタンパク質等の他の分子に対しても実験を行う。

試料台上的ナノ物質の捕獲を、(1)試料の位置・形状確認のための観察、(2)試料の捕獲、(3)捕獲確認のための観察という3つのステップで実現する。このため、我々はAFM用プローブと操作用プローブを一体化した機能性プローブを提案する。まずAFMの機能で試料基板上的ナノ物体を可視化し、次に対応したプローブをグリッパに用いてナノ物体を捕獲する。

#### (2) 高機能プローブ

多機能マルチナノプローブによるナノ物体特性評価技術を開発する。マイクロアクチュエータを一体形成できるという特徴を生かし、機械・電気特性の測定と力計測機能を備えたプローブをまず開発する。さらに、プローブとナノ物質のコンタクト抵抗の影響を取り除くため、ナノ4端子計測を行えるマルチナノプローブを実現していく。

### <ナノアイグループ>

ナノアイグループでは極微小領域、究極的には原子スケールにおける構造、動作及び機能の可視化計測を目標とする。まず第1段階は従来の延長として「見る」技術を磨き、STMプローブ先端や電界放出電子源先端における電界分布の可視化計測の実現と感度や精度の向上をはかる。次に第2段階として、ナノ物体を測定するために、リアルタイムでナノ物体を可視化し、さらにその画像を観察しながらプローブの位置・動作を制御する研究を進める。さらに第3段階として、ハンドリ

ングして捕捉したナノ物体に電圧あるいは電流を印加し、理論計算、電気的計測とあわせて、ナノ物体の物性や挙動の解明につなげる。別途、生体分子モータを利用したナノ物体を操作するデバイスを作り、蛍光顕微鏡で可視化しながら特性評価する実験も行った。

#### 4. 研究成果

##### <ナノハンドグループ>

(1) DNA 単分子の捕獲に関しては、マイクロ流路内の電気泳動で DNA 単分子を分離し、ナノピンセット先端に相当する微細電極の間に、誘電泳動で伸張し電極表面との電気化学反応により捕獲することに成功した(図2, 3)。この場合、電極が固定されているので単分子の操作や外部への取出しはできないが、伸長固定した DNA に対して他の分子が反応する位置を観測することで DNA 配列のどこと反応するかを知るなどのバイオアッセイに利用できる。一方、マイクログリッパ先端への DNA 単分子の捕獲は、グリッパに加える高周波電圧を ms 級のパルス状にすることで実現した。

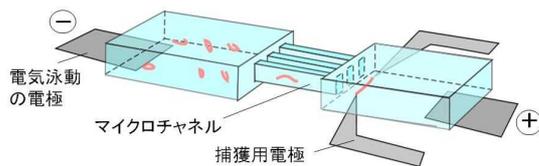


図2 分子分離用マイクロチャネルと捕獲用固定電極の模式図

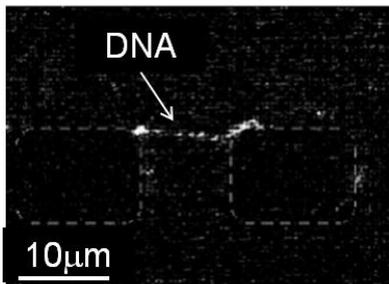


図3 電極間に捕獲した単一DNA分子

(2) 様々な分子の捕獲に関しては、長鎖状の分子を対象に行った。ゼラチン、微小管、Hexa-peri-hexabenzocoronene(HBC) ナノチューブ、アクチン繊維、ポリグルタミン酸、チオール化ルテニウム複合体などの捕獲に成功した。微小管は単一捕獲、ガラス基板上への複数の微小管の再配置、その上でのキネシン付加ナノ粒子の搬送に成功し、細胞内物質輸送システムの再構成を行った。また、チオール化ルテニウム複合体については、分子を捕獲したギャップを徐々に開きながら電気伝導特性を計測し、量子化コンダクタン

スに対応するステップ状の変化を計測し、最終的に一分子の特性を知ることができた。(3) 試料台上ナノ物質の捕獲に関しては、AFM用と操作用のプローブを一体化した機能性プローブを製作した(図4)。まずAFMの機能で試料基板上的ナノ物体を可視化し、次に対になったプローブをグリッパに用いてナノ物体を捕獲することに成功した(図5)。このデバイスは、VLSIの製造工程で基板上に付着した汚染粒子を除去するツールとして実用化を目指している。

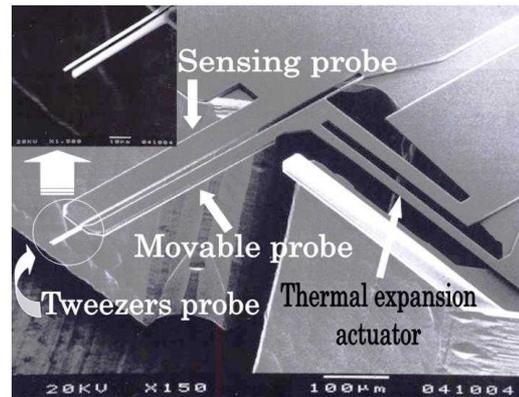


図4 AFMピンセットの電子顕微鏡像

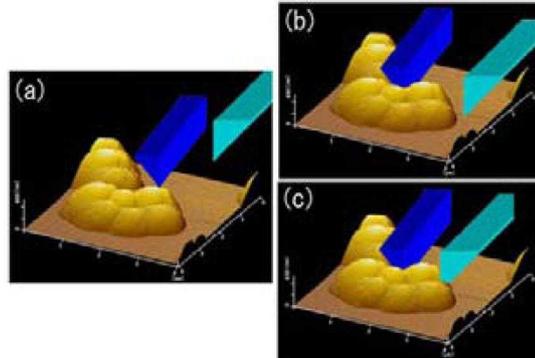


図5 AFMピンセットの動作 (a) 可視化、(b)切断、(c)把持。

(4) 導電率測定に関しては、プローブ間に捕獲したナノ物質の導電率を静電アクチュエータ駆動系と電気的に分離して測定できるデバイスを開発・製造した。これを用いて2端子ではあるが、DNA分子束の導電率が空気中の相対湿度に対して指数関数的に増大する結果を得た。また、金属ナノ粒子を付加したDNA分子束や、それに金属メッキしたナノ物体のひずみ対電気抵抗特性を測定することもできた。

(5) 捕獲したDNA分子束の機械特性評価については、ナノグリッパの変位計測が可能なデバイスを設計・製作した。空気中で振動力を加え変位の振幅と位相を調べることで、分子束の粘弾性特性を明らかにした。さらに、ナノ物体(分子束)を水中に入れたまま同様の測定をできるシステムを作り、DNA分子束が制限酵素によって切断される経時的な変化を、連続的に測定することができた。

< ナノアイグループ >

(6) プロブ先端に加わる強い電界が物質に作用を及ぼす典型的な例として、電界電子放出デバイスのティップ先端が電界蒸発で劣化する現象を調べた。印加電圧を上昇しながら、電界電子放出電流値と先端形状の変化を同時に計測した。先端が初期の鋭い状態を保っている間は電流が印加電圧に対し指数関数的に上昇していくが、ある電圧で先端の一部が破損して丸くなり電流値が飽和し、さらに高い電圧で先端全体が丸くなると飽和電流の数十分の一に激減することが分かった。

また、金を先端に付加したデバイスで対向プローブ間隔を1nm程度に保持し、真空トンネル電流を測定しながらトンネルギャップを可視化観測することができた。金プローブの表面が波打つように変形する様子が観察されたのち、ある時点で急にギャップが金のナノワイヤで橋絡され、それを通した導電電流が観測された。これらの劣化・変形機構を調べるため、位相差検出型透過電子顕微鏡によるギャップの電界可視化を試み、電界による干渉フリンジの移動を確認することができた。また、らせん状の超分子であるHBCナノチューブ(上記(2)参照)に流れる電流による磁界の可視化も検討したが、HBCナノチューブの導電率が低く極めて小さな磁界しか発生しないため本装置では観測できないことが分かった。

(7) まず、シリコン製の対向探針駆動デバイス(図6)を用いて、TEM試料室の超高真空( $10^{-8}$ Pa)中で両者を接触させ保持した後、徐々に引き離すことでシリコンナノワイヤの形成・引張り伸長・破壊の現象(図7)を観察した。まず数回、接触と破壊を繰り返して、プローブ先端表面を清浄化した。次に針先を接触させ1-3日間保持すると、最初数nmであったワイヤ直径が数十nmまで徐々に成長した。次に30pm/s程度の極めて遅い引張り速度で引き離すと、ワイヤは直径2-4nm程度まで細くなりながら初期長のおよそ20倍まで伸長して破断した(図8)。バルク材料では脆性破壊をするシリコンが、ナノワイヤでは超塑性を示すことが分かった(温度は常温のままであ

る)。また、引っ張り速度を10倍に早くすると、初期長のおよそ4倍まで伸長して破断した。さらに速度を上げると脆性的に破壊した。

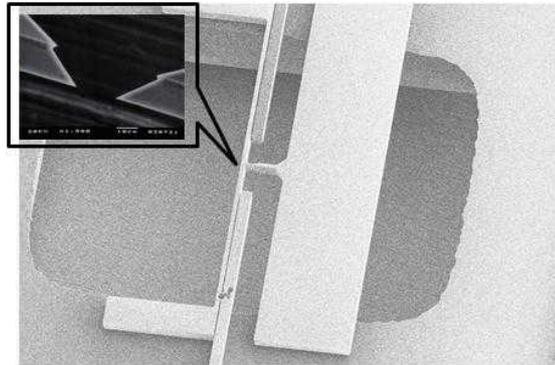


図6 MEMS 対向探針駆動デバイス

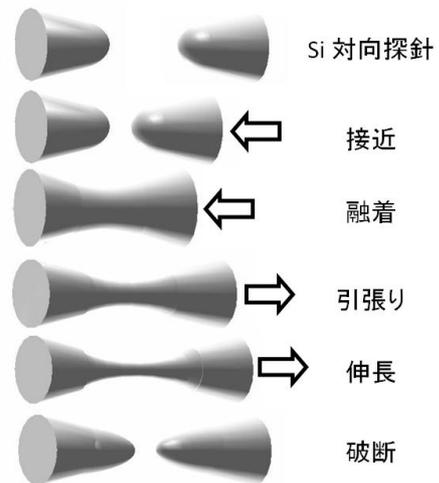


図7 Si 対向探針の駆動による、ナノワイヤの形成・引張り伸長・破断過程の模式図

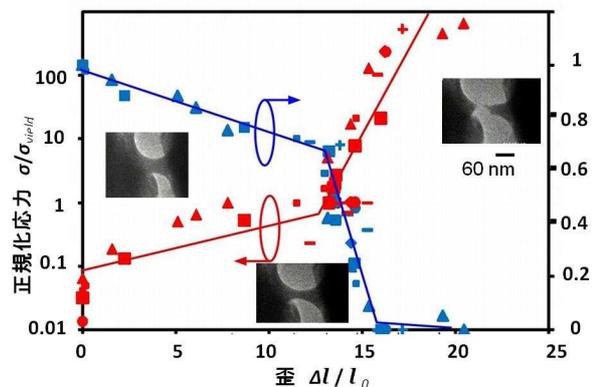


図8 MEMS ナノワイヤの応力及び直径対歪特性

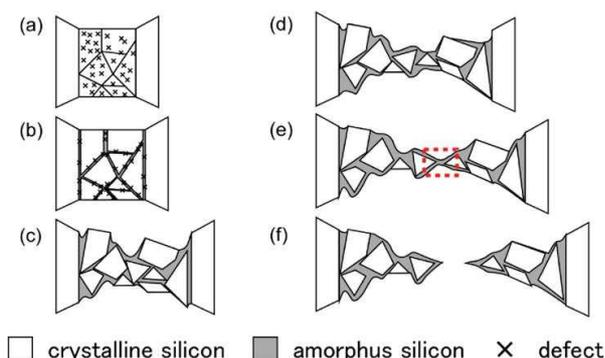


図9 MEMS ナノワイヤの伸長及び破断の2相塑性モデル

外部の理論家の助けを借り、図9に示すモデルを作った。すなわち、プローブは元々単結晶シリコンを加工したのだが、清浄化のため融着と破断を繰り返した後形成したナノワイヤは、微結晶とそれをつなぐ薄いアモルファル相から構成されている。引張り応力が加わると、微結晶は徐々にアモルファル相に変化しながらその位置を変えて、ワイヤの伸長に寄与する。ワイヤ直径が2-4nm程度まで細くなり微結晶と同程度になると、ワイヤ断面がすべてアモルファス相である部分ができる。アモルファス相は力学的に脆弱なため、その部分が急激に細くなって破断に至る。ワイヤの強拡大TEM像から微結晶と、その間を埋める無秩序相が観察された。また電子線回折でも結晶に起因するドットと無秩序相に起因するハローが同時に見られた。さらに、このモデルに基づいた分子動力学計算で引っ張り試験を再現すると、実験結果と合致する応力対ひずみ特性やワイヤ直径の減少特性が得られた。この成果から、理論解析と本研究の実験を併用することで、ナノレベルの現象を明らかにする方法論が導かれた。

シリコン以外にも、金、プラチナ、ルテニウム、アルミニウムなどのナノワイヤについて、形成・引張り伸長・破壊の現象を観察した。さらに、金とシリコンのヘテロコンタクトも形成することができた。実験の途中で、シリコンプローブ表面に金のナノ粒子が付着した。これを連続的に観察したところ、固相拡散で金粒子がシリコンの中に溶け込む経時的な変化が見られた。高温での拡散速度(既存のデータ)を室温に外挿した値と、この観測で得た値は良い一致を示した。

## 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17件)

“Real-time transmission electron microscope observation of gold nanoclusters diffusing into silicon at room temperature”, Tadashi Ishida, Yuuki Nakajima, Junji Endo, Dominique Collard and Hiroyuki Fujita, *Nanotechnology*, 査読有, Vol.20, No.6, pp. 65705.1-6, 2009

“HAREM: High Aspect Ratio Etching and Metallization for microsystems fabrication”, E. Sarajlic, C.Yamahata, M. Cordero, D. Collard, and H. Fujita, 査読有, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 18, No.7, 075008 (8 pp.), 2008

“Silicon Nanotweezers With Subnano meter Resolution for the Micromanipulation of Biomolecules”, Christophe Yamahata, Dominique Collard, Bernard Legrand, Tetsuya Takekawa, Momoko Kumemura, Gen Hashiguchi, and Hiroyuki Fujita, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 査読有, Vol. 17, No.3, pp.623-631, 2008

“Mechanically Controlled Quantum Contact With On-Chip MEMS Actuator”, Murat Gel, Tadashi Ishida, Tetsuo Akasaka, Akinori Umeno, Koji Araki, Kaz Hirakawa, and Hiroyuki Fujita, *IEEE Journal of Microelectromechanical Systems*, 査読有, Vol. 16, No.1, February 2007, pp.1-6, 2007

“In situ Visualization of Degradation of Silicon Field Emitter Tips”, Naoyuki Nozawa, Kuniyuki Kakushima, Gen Hashiguchi, Hiroyuki Fujita, *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 査読有, Vol.2, No.3, pp.284-288, 2007

“MEMS方向探針による金ナノコンタクト接近-衝突-引張-破断実験のHRTEM観察と電流測定”, 石田忠, 角嶋邦之, 藤田博之, *電気学会論文誌E, センサ・マイクロマシン部門誌*, 査読有, Vol.126, No.9, pp.504-509, 2006

“Bulk micromachined tunneling tips integrated with positioning actuators”, M. Mita, H. Kawara, H. Toshiyoshi, J. Endo, H. Fujita, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 査読有, Vol.14, Issue 1, 2005, pp. 2 3 - 2 8 , 2 0 0 5

”パラレルAFMリソグラフィー用カンチレバーの製作”, 角嶋邦之, 渡邊稔之, 島本浩司, 合田拓史, 安宅学, 三村秀典, 磯野吉正, 橋口原, 三原豊, 藤田博之, *電気学会論文誌E, センサ・マイクロマシン部門誌*, 査読有, Vol.124.No.7.p p.248-254, 2004

“Atomic Force Microscope Cantilever Array for Parallel Lithography of Quantum Devices”, Kuniyuki Kakushima, Toshiyuki Watanabe, Kouji Shimamoto, Takushi Gouda, Manabu Ataka, Hidenori Mimura, Yoshimasa Isono, Gen Hashiguchi, Yutaka Mihara, Hiroyuki Fujita, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.43.No.6B.pp.4041-4044, 2004

〔学会発表〕(計47件)

“Trapping and characterization of gelatin with

nanotweezers", M. Kumemura, D. Collard, C. Yamahata, M. Hosogi, G. Hashiguchi, and H. Fujita, IUMRS International Conference in Asia, 査読有, Nagoya, Japan, 2008年12月

"In-Situ TEM Observation Of Crystal-Facet-Dependent Self-Rearranging Gold Atoms Under Tensile Stress Controlled By MEMS Nsnoprobe Positioner", Tadashi Ishida, Kuniyuki Kakushima, Makoto Mita, Hiroshi Toshiyoshi, and Hiroyuki Fujita, the 14th International Conference on Solid-state Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers '07), 査読有, Vol.2, pp.2505-2508, Lyon, France, 2007年6月

〔産業財産権〕

出願状況(計6件)

名称:"表面特性解析装置、表面特性解析方法およびプローブユニット"

発明者:藤田博之、橋口原

権利者:国立大学法人香川大学、国立大学法人東京大学

番号:特願 2006-270618

出願年月日:2006年10月2日出願,

国内外の別:国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤田 博之 (FUJITA HIROYUKI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号: 90134642

### (2) 研究分担者

橋口 原 (HASHIGUCHI GEN)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号: 70314903

### (3) 連携研究者

安宅 学 (ATAKA MANABU)

東京大学・生産技術研究所・助手

研究者番号: 80302628

横川 隆司 (YOKOKAWA RYUJI)

立命館大学・理工学部・講師

研究者番号: 10411216