

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02568

研究課題名(和文) ナノセンサとマイクロシステムの融合による革新的スピン検出技術の創成

研究課題名(英文) Innovative spin detection with creative assembling with nanosensor and microsystem

研究代表者

戸田 雅也 (Masaya, Toda)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40509890

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：走査型磁気力顕微鏡(MRFM)は、非接触非破壊で試料内部のスピン密度の三次元分布を得ることができる。本研究では、従来にはなかった常温常圧での微小試料内部の磁気共鳴分布をイメージング可能なMRFMを開発した。磁性球体を先端に有する高感度なSiナノワイヤー型磁力センサと画像処理に必要な応答関数を正確に定義することで、観測データ数が少なくても広範囲の電子スピン密度分布を高精度に画像化することを可能にした。さらに、応答関数にノイズパラメータを使用した波数空間での畳み込みを使用するフーリエ変換を用いることによって、3D画像化処理にかかる時間の短縮に成功し、常温常圧下でも高精度に画像化が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MRFM計測システムの主要精密機械構成要素の大部分を独自開発し、それらを精度良く組み立て、観察技術を実用化レベルにすることに成功した。これまで、課題となっていた長い観測時間を解決するために、きわめて高感度なSiナノワイヤー型磁力センサを使用することと、画像処理に必要な応答関数を正確に定義することで、観測データ数が少なくても広範囲の電子スピン密度分布を高精度に画像化することを可能にした。応答関数にノイズパラメータを使用したフーリエ変換を用いることによって、3D画像化処理にかかる時間の短縮に成功した。サンプル内部を非破壊で解明する観察技術は、今後生命科学分野において応用が期待される技術である。

研究成果の概要(英文)：Magnetic resonance force microscopy (MRFM) can obtain three-dimensional distribution images of internal spin density of a sample with a non-contact and non-destructive method. In this study, we developed an MRFM, which can make an imaging of magnetic resonance phenomena inside a small sample at atmospheric temperature and pressure. By using a highly sensitive Si nanowire-type magnetic force sensor with a magnetic sphere at its apex and precisely defining the response function required for image processing, we have made it possible to image a wide range of electron spin density distributions with high precision even with a small number of observed data. Furthermore, by using a Fourier transform that uses a simple convolution in wavenumber space with a noise parameter for the response function, the time required for 3D imaging processing has been successfully reduced, enabling highly accurate imaging even under normal temperature and pressure.

研究分野：マイクロ・ナノ

キーワード：磁気共鳴 3次元イメージング ラジカルセンシング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

磁気共鳴力顕微鏡(MRFM)は、単一スピンの検出が可能な高度な磁気共鳴イメージング(MRI)技術である。生きた細胞などの観察のためには、計測システムを高度に長時間安定するように築き上げる必要がある。より高感度なセンサとシステムを高精度に組み立て、MRIシステムをミニチュア化することができれば、タンパク質・DNAといった生体試料やiPS細胞、ES細胞、神経細胞などの微小試料を高分解能に3次元画像化が実現できる。従来のマイクロオーダーの空間分解能をナノメートルオーダーに繰り上げることができ、いままで観察することができなかった微細な生物学的現象を捉えることができる。

2. 研究の目的

本研究では、熱・電気・機械的に優れたナノ振動子を高感度センサとして応用し、高分解能にスピン共鳴イメージングする。そこで、システムを精密にアセンブルして、MRIシステムをミニチュア化し、従来のマイクロオーダーの空間分解能をナノメートルオーダーに繰り上げ、いままで観察することができなかった微細な生物学的現象(ラジカルの挙動)を捉えるために、高感度ナノ磁気センサを開発し、マイクロシステムとの精密なアセンブル技術を確立する。

3. 研究の方法

磁気共鳴力顕微鏡(MRFM)は、原子間力顕微鏡(AFM)をベースにした技術であり、核スピン共鳴(NMR)や電子スピン共鳴(ESR)を高い空間分解能で検出できる。磁気共鳴イメージング(MRI)は、試料に印可される磁場強度と磁場勾配によって空間分解能が決まることからMRFMでは、先の鋭い永久磁石を使うことで磁石先端近傍の磁場勾配が大きくなりナノメートルオーダーの空間分解能を実現している。機械的な力の検出を画像化し、そこからラジカル3次元の空間分布を再構成画像化する。一般的には、機械的なカンチレバー先端に試料を取り付け、強磁性体チップとの間の磁力を測定する。これには、高感度センサの先端に試料を取り付けなければならないという制限がある。また、これまでミクロンサイズのサンプルを室温でナノスケールの分解能で観察することが困難であった。本研究でMRFMシステムでは、超高感度カンチレバーとして小さな永久磁石球を搭載した磁気力センサを用いることで、様々なミクロンサイズの微小試料に対してプローブを近づけることが可能で有り、かつ室温でも高分解能で3次元のラジカル密度分布に再構成できるようになった。

シリコンの微細加工技術を用いて0.5mm以下の薄いシリコンウェハを立体的に加工し、センサチップへと組み立てた。本研究においては、シリコンの微細加工技術を駆使し図1に示すようなシリコン製ナノワイヤプローブを作製している。超高感度を実現するために構造を細く、薄く、長く加工し、直径約5μm微小磁石を先端に導電性接着剤を用いて接着した構造で、最小検出力が室温でも 2.5×10^{-17} N/Hzであるような高感度磁気力センサプローブである。MRFM装置では、カンチレバー先端の磁石が作り出す磁場内で試料を走査したときに得られる磁気力の空間分布を測定する。図2(a)に示すように、試料内部に存在する不対電子(ラジカル)は、静磁場下に置かれると磁場強度に比例して縮退していたエネルギー準位がゼーマン分離し、このとき分かれたエネルギー準位間に相当する周波数のマイクロ波が照射されると電子はこの電磁波エネルギーを吸収して励起する。この磁気共鳴現象が起こると試料内部の磁化がその分減少する。マイクロ波の強度を周期的に変調することにより試料内部の磁化変化が変調さ

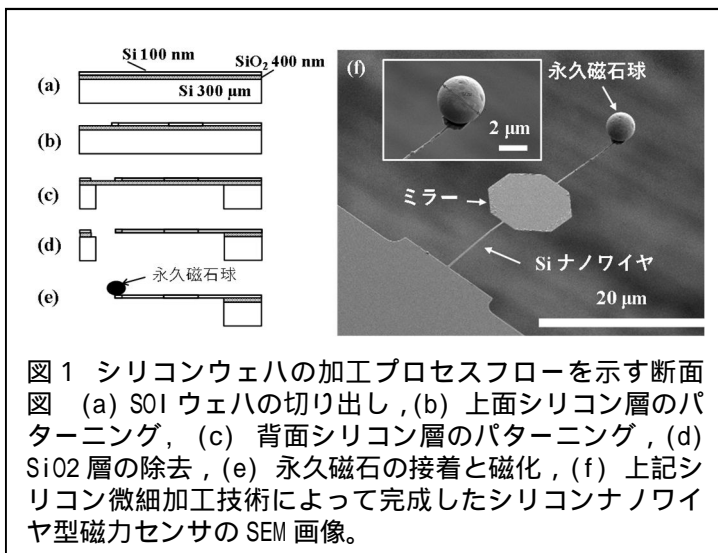


図1 シリコンウェハの加工プロセスフローを示す断面図 (a) SOI ウェハの切り出し, (b) 上面シリコン層のパターニング, (c) 背面シリコン層のパターニング, (d) SiO₂ 層の除去, (e) 永久磁石の接着と磁化, (f) 上記シリコン微細加工技術によって完成したシリコンナノワイヤ型磁力センサのSEM画像。

シリコンの微細加工技術を用いて0.5mm以下の薄いシリコンウェハを立体的に加工し、センサチップへと組み立てた。本研究においては、シリコンの微細加工技術を駆使し図1に示すようなシリコン製ナノワイヤプローブを作製している。超高感度を実現するために構造を細く、薄く、長く加工し、直径約5μm微小磁石を先端に導電性接着剤を用いて接着した構造で、最小検出力が室温でも 2.5×10^{-17} N/Hzであるような高感度磁気力センサプローブである。

MRFM装置では、カンチレバー先端の磁石が作り出す磁場内で試料を走査したときに得られる磁気力の空間分布を測定する。図2(a)に示すように、試料内部に存在する不対電子(ラジカル)は、静磁場下に置かれると磁場強度に比例して縮退していたエネルギー準位がゼーマン分離し、このとき分かれたエネルギー準位間に相当する周波数のマイクロ波が照射されると電子はこの電磁波エネルギーを吸収して励起する。この磁気共鳴現象が起こると試料内部の磁化がその分減少する。マイクロ波の強度を周期的に変調することにより試料内部の磁化変化が変調さ

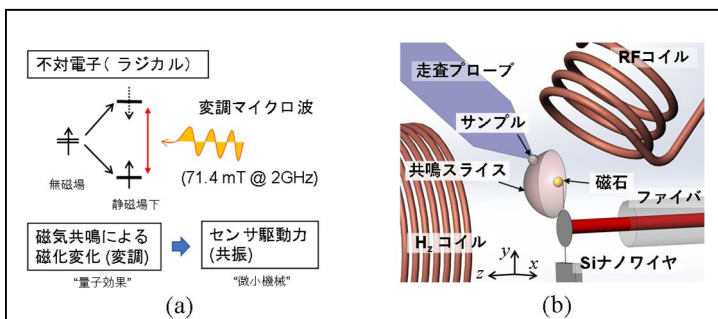


図2 (a) MRFMのラジカル検出原理, (b) センサやサンプルを近づけ非接触の高空間分解能ラジカル計測を実現するESR-MRFMの装置構成図。

れ、その周期が磁力として検知する力センサの共振周波数と一致していれば、共振により Q 値倍増幅されたセンサの振動振幅が得られる。この振動振幅を光干渉計により観測することで磁気共鳴現象による駆動力を求めることができる。図 2(b)は、ESR-MRFM 装置の概略図である。磁力センサを真空チャンバー内に設置した後、サンプルスキャン用の小型コイル 2 個と走査プローブ 1 個を組み立て、ESR による磁力に起因するカンチレバーの振動は光ファイバー干渉計で観測している。

4. 研究成果

3次元の力分布とそれを3次元のラジカル密度分布へと再構成するプログラムを構築した。図 3 に示すように、一定のラジカル密度 1024 spins/cm^3 の $32 \times 32 \times 32$ ボクセルの 1 の密度パターン「Ono Toda Lab.」を用いて、力分布の計算と再構成計算のプロセスを実施した。ここで観測体積は、 $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ とした。横方向の解像度、すなわち xy 平面上のピクセルサイズは $0.47 \mu\text{m}^2$ で、z 方向の分解能は $0.03 \mu\text{m}$ だった。実際のところ、MRFM の

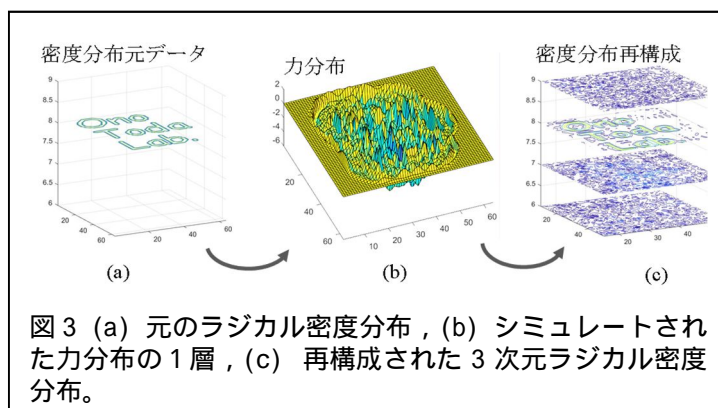


図 3 (a) 元のラジカル密度分布、(b) シミュレートされた力分布の 1 層、(c) 再構成された 3 次元ラジカル密度分布。

理論的なイメージング分解能は、力の感度とラジカル密度によって決まるため、観測対象のラジカル密度分布に応じて適切な観察空間分解能や再構成要素のサイズなどは最適化することになる。3次元力分布を再構成した結果、図 3(c)に示すように、一層の文字はうまく再構成された。このとき応答関数には、点応答関数にランダムで均等に付与されたノイズ力を畳み込む形で利用し、また波数空間でのフーリエ変換処理を行った。

高分子材料内のラジカル密度分布を計測した例を図 4 に示す。

図 4(a)は、室温動作の ESR-MRFM システムの得られた力分布画像である。ラジカルを含む試料として、PVBPT ポリ(10-(4-ビニルベンジル)-10H-フェノチアジン) 1 塊を走査プローブの先端に接着した (6)。観測に使うマイクロ波の周波数は、 64.2 mT の磁場での磁気共鳴面が現れる 1800 MHz を使用した。 0.1 mT のマイクロ波磁場を 100% 振幅変調して使用した。磁場の変調には 1.4 mT の磁場を用いた。電磁場シミュレーションにより、磁場勾配は $2.4 \times 10^4 \text{ T/m}$ で、推定される共振スライスの厚さは約 $0.06 \mu\text{m}$ であった。実際に試料をスキャンする際の体積は、 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ であった。xy 平面上に 50×50 ピクセル、z 方向に 26 層分のスキャンを行い、3D 力分布を測定した。力分布の解像度は、xy 平面で $1 \mu\text{m}^2$ 、z 方向で $0.3 \mu\text{m}$ である。26 層のうち 12 層を図 4(a)にプロットし、観測されたフォースリングを示す。【10】 $\times 10^{-16} \text{ N}$ オーダーでの微小力の力分布が観測された。

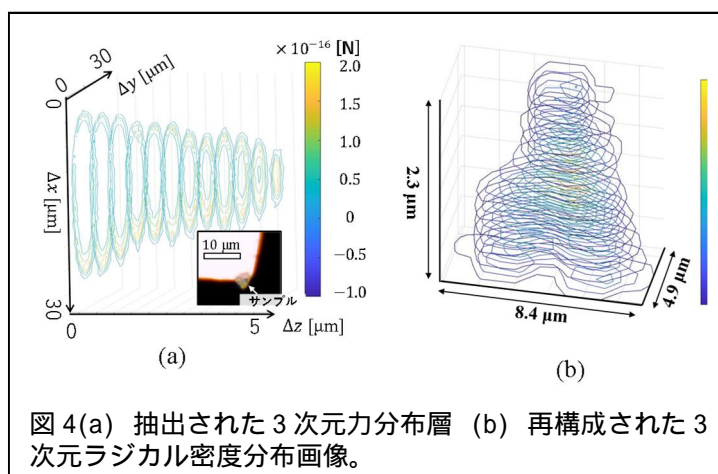


図 4(a) 抽出された 3 次元力分布層 (b) 再構成された 3 次元ラジカル密度分布画像。

得られた 3D 力分布データから前項のシミュレーションと同様にラジカル密度分布へと再構成したところ、図 4(b) に示す 3 次元ラジカル密度分布が得られた。再構成のための観測範囲は、 $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ で、再構成画像が空間いっぱいに表示されるのに十分な大きさとした。得られた構造体のサイズは $8.4 \mu\text{m} \times 4.9 \mu\text{m} \times 2.3 \mu\text{m}$ であった。図 4 (a) に示すように、試料の形状は光学像と一致していた。カラーバーは再構成された密度マップの相対的な密度分布を示しており、得られたラジカル密度は $4.1 \times 10^{18} \text{ spins/cm}^3$ であると見積もられた。

本研究において、室温での ESR-MRFM システムのイメージングを実演した。ラジカルを含むマイクロスケールのサンプルに対しては、カスタムメイドで開発した永久磁石球付きの Si ナノワイヤを用いて、3次元の力の分布を得た。画像処理については、応答関数に単純に畳み込まれたノイズ力を利用したフーリエ変換によって波数空間で処理した。3次元での電子スピン(ラジカル)の分布を再構成した結果、試料の形状が光学像と一致し、内部の密度構造の正確さが検証された。今回、球状微小磁石を用いた力センサの設計とランダムノイズの畳み込みによるフーリエ変換イメージング方法の有用性を示した。今後この ESR-MRFM システムを用いて、さまざまな測定対象物の観測が可能である。非接触・非破壊で試料の内部を観察できるのは、他の顕微鏡に比べて MRFM のユニークな特徴の一つである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Toda Masaya, Shahrukh Akhtar M, Ono Takahito	4. 巻 140
2. 論文標題 Vacancy Color Stress Sensing with Embedded Diamond Particles on Si Micro-cantilevers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines	6. 最初と最後の頁 222 ~ 227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejsmas.140.222	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 -
1. 著者名 Toda Masaya, Nakamura Taichi, Inomata Naoki, Toan Nguyen Van, Ono Takahito	4. 巻 30
2. 論文標題 Bridged resonator based on assembled Si thin wire	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Micromechanics and Microengineering	6. 最初と最後の頁 105015 ~ 105015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6439/aba6cc	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 -
1. 著者名 Indianto M. A., Toda M., Ono T.	4. 巻 14
2. 論文標題 Development of assembled microchannel resonator as an alternative fabrication method of a microchannel resonator for mass sensing in flowing liquid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Biomicrofluidics	6. 最初と最後の頁 064111 ~ 064111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0032040	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 -
1. 著者名 Toda Masaya, Li Chunyang, Van Toan Nguyen, Tsai Yao-Chuan, Lin Yu-Ching, Ono Takahito	4. 巻 27
2. 論文標題 Torsional resonator of Pd?Si?Cu metallic glass with a low rotational spring constant	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microsystem Technologies	6. 最初と最後の頁 929 ~ 935
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00542-020-04996-2	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

1. 著者名 Toda Masaya, Xu Hao, Ono Takahito	4. 巻 218
2. 論文標題 Electroplated FePt Films for Micromechanical Magnetic Sensors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 2000547 ~ 2000547
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssa.202000547	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 -

1. 著者名 Toda Masaya, Ono Takahito	4. 巻 330
2. 論文標題 Three-dimensional imaging of electron spin resonance-magnetic resonance force microscopy at room temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 107045 ~ 107045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmr.2021.107045	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 -

1. 著者名 Xue Gaopeng, Toda Masaya, Li Xinghui, Wang Xiaohao, Ono Takahito	4. 巻 21
2. 論文標題 Magnetic Resonance Force Microscopy With Vacuum-Packaged Magnetic Cantilever Towards Free Radical Detection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Sensors Journal	6. 最初と最後の頁 22578 ~ 22586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/jsen.2021.3106352	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

1. 著者名 Indianto Mohammad Akita, Toda Masaya, Ono Takahito	4. 巻 331
2. 論文標題 Comprehensive study of magnetostriction-based MEMS magnetic sensor of a FeGa/PZT cantilever	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators A: Physical	6. 最初と最後の頁 112985 ~ 112985
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sna.2021.112985	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 -

1. 著者名 Toda Masaya, Hayashi Hideki, Toan Nguyen van, Inomata Naoki, Ono Takahito	4. 巻 30
2. 論文標題 Evaluation of Microfluidic Channels With Thin Si Windows and Trapping Structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Microelectromechanical Systems	6. 最初と最後の頁 560 ~ 568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/jmems.2021.3076791	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 -

[学会発表] 計8件(うち招待講演 1件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 椎名 司, 戸田雅也, 小野崇人
2. 発表標題 磁気共鳴を用いたラジカルセンシングのための磁気センサ
3. 学会等名 電気学会研究会E部門総合研究会マイクロマシン・センサシステム研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李春洋, 戸田雅也, Nguyen Van Toan, 林育菁, Tsai Yao-Chuan, 小野崇人
2. 発表標題 核スピン偏極度検出のための低弾性率共振子
3. 学会等名 電気学会センサ・マイクロマシン部門主催第36回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸田雅也, ホアヴァンチャウジョニー, 小野崇人
2. 発表標題 NVC を有するナノダイヤモンドを用いた磁場イメージング
3. 学会等名 電気学会合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 巻島創, 戸田雅也, 小野崇人
2. 発表標題 ナノダイヤモンドのイオン注入による蛍光強度評価
3. 学会等名 電気学会E部門総合研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaya Toda
2. 発表標題 Advanced Sensing with Assembled, Packaged and Embedded Technologies
3. 学会等名 Smart Systems Integration; 13th International Conference and Exhibition on Integration Issues of Miniaturized Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 椎名司, 小野崇人, 戸田雅也
2. 発表標題 ラジカルセンシングのための封止型磁気センサ
3. 学会等名 マグネティックス/マイクロマシン・センサシステム/バイオ・マイクロシステム合同研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大久保潤, 戸田雅也, 小野崇人
2. 発表標題 分子吸着検出のための金属多層膜応力センサ
3. 学会等名 マグネティックス/マイクロマシン・センサシステム/バイオ・マイクロシステム合同研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 戸田雅也
2. 発表標題 電子スピンによる磁気共鳴力顕微鏡3次元画像の妥当性の検討
3. 学会等名 マグネティックス/マイクロマシン・センサシステム/バイオ・マイクロシステム合同研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------