

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651161

研究課題名(和文) ナノギャップ電極を利用した熱ゆらぎ温度計の実証

研究課題名(英文) Demonstration of thermal fluctuation temperature sensor using nano-gap electrode

研究代表者

山本 貴富喜 (Yamamoto, Takatoki)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20322688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノギャップ電極間における電気化学測定は、電気二重層がオーバーラップするような特殊な場の中での電気化学反応となるため、電気二重層の強い電界拘束環境に支配されると予想される。そこで、拡散係数に影響を与えるパラメーターである、水和半径や価数の異なる様々なイオンの拡散係数を電気インピーダンス測定を利用して測定した。その結果、測定したインピーダンスのナイキストプロットと、等価回路解析により、水和半径と拡散係数が反比例の関係あることを見出し、拡散係数と電流との相関はDebye-Huckel-Onsager equationで表せることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Electric double layer is the local distribution of ions created at any liquid and solid interface. Because the thickness of the electric double layer is typically in nanometer scale and the size of nanospace is as the same order of magnitude as the thickness of electric double layer, the nanospace should be partially/totally filled with an electric double layer. Here, electrical impedance spectroscopy was used to comprehensively investigate how the ionic concentration and the volume of nanospace influence on the electrical properties of various ionic solutions in a nanochannel. The electrokinetic properties and the thickness of electric double layer in the nanospace were determined to be dependent on the hydration diameter, mobility, and ionic strength of the various ion species. The electric double layer overlaps under particular conditions, such as with a sufficiently narrow channels, and the qualitative properties of this were consistent with the Debye-Huckel-Onsager equation.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：マイクロ化学システム ナノ流体システム NEMS 1分子分析 電気インピーダンス

1. 研究開始当初の背景

液中で電極間隔を数 10nm～数 100nm の距離で隔てたナノギャップ電極では、電極間隔が狭いため熱ゆらぎ(ブラウン運動)によって、電極間の分子が単位時間当たり何度も電極間を往復運動することになる。この時、それぞれの電極にターゲット分子に適した酸化還元電位を印加しておけば、分子が電極に接した瞬間に、一方の電極では酸化反応、他方では還元反応が生じるため、単位時間当たり1つの分子が何度も酸化還元反応による電子の授受に関与するレドックスサイクルが生じる。すなわち、ナノギャップ電極は熱ゆらぎを利用したファラデー電流の増幅器として作用する。このような反応は以前より示唆されていたものの、可能性が提唱されて15年も経つ今年に入り、ついにデルフト大の Lemay らのグループがこのコンセプトの実証に成功した(Marcel A. G. Zevenbergen, et al., Nano Lett. 2011, 11, 2881-2886)。

一方、研究代表者は、ナノ流路内での電気インピーダンスを利用した1分子測定の研究を進めており、昨年度終了した基盤研究(C)では、fA(10-15A)級の超高感度電流測定でナノ流路を流れる単一 DNA 分子の電氣的検出に成功した。さらに、この技術を応用して DNA をサイズ毎に1分子ずつ分離する、いわば1分子ソーターの開発にも世界で始めて成功している(国際許出願済み)。ただし、我々の測定では熱ノイズ(熱ゆらぎ)は高感度化の妨げになる厄介物で、高感度なノイズ測定系になっていたと言っても過言ではない。ここに至り、熱ノイズ(熱ゆらぎ)と電流の関係を見直した結果、Lemay らの研究の更に一步先を行き、熱ゆらぎで増幅されるファラデー電流を逆に利用して、ファラデー電流から熱ゆらぎエネルギー(kBT)を求めることにより、これまでほとんど不可能であったナノ空間中の温度を熱ゆらぎ計測から正確に測定する技術へ挑戦する着想に至った。

2. 研究の目的

ナノギャップ電極のファラデー電流増幅作用を利用して、ファラデー電流からナノ空間の温度を計測できることを実証すべく、電気二重層空間内における様々なイオンの挙動を計測する。

3. 研究の方法

本研究は H24, H25 年の 2 ヶ年で実施する。まず、申請者がこれまでの研究で開発したナノ流路+ナノギャップ電極からなるナノ流体デバイスにを利用した。拡散係数に影響を与えるパラメーターである、水和半径や価数の異なる様々なイオンの拡散係数を電気インピーダンス測定を利用して測定する。さらに測定したインピーダンスのナイキストプロットと、等価回路解析により、水和半径と拡散係数が反比例の関係を調べる。

4. 研究成果

ナノギャップ電極間における電気化学測定は、電気二重層がオーバーラップするような特殊な場の中での電気化学反応となるため、電気二重層の強い電界拘束環境に支配されると予想される。そこで、拡散係数に影響を与えるパラメーターである、水和半径や価数の異なる様々なイオンの拡散係数を電気インピーダンス測定を利用して測定した。その結果、測定したインピーダンスのナイキストプロットと、等価回路解析により、水和半径と拡散係数が反比例の関係あることを見出し、拡散係数と電流との相関は Debye-Huckel-Onsager equation で表せることを見出した。

図1に、本研究の提案するナノ流体デバイス概念図と動作原理を示す。本デバイスは、ナノ流路とナノ流路を挟むように作製したナノギャップ電極、および入出力ポートからナノ流路への送液を容易にするマイクロ流路から構成されている。図2はナノギャップ電極が構成されている測定部の Scanning Ion Microscopy (SIM) 像である。デバイスは、これまでの研究で開発したフォトリソグラフィと Focused Ion Beam エッチングを組み合わせた手法で作製した。図3にデバイスの作製方法を簡潔に述べる。

まず、石英基板上に HF(型番, メーカー)エッチングのマスクとなる Cr を真空蒸着し、フォトリソグラフィによる Cr 膜のパターニングと、HF による石英基盤のウェットエッチングによって石英基板上にマイクロ流路を作製した(図3(a))。その後、埋め込み型ナノ電極を作製するため、深さ 200 nm の溝をフォトリソグラフィとドライエッチング(NLD-570, Ulvac Inc.)を用いて作製した(図3(b))。溝を埋め尽くすように Au/Ti 層を真空蒸着にて堆積させた後(図3(c))、リフトオフ法により溝部分以外のレジスト層を除去した(図3(d))。次に、集束イオンビーム加工装置(FB-2200, 株式会社日立ハイテクノロジーズ製)により電極を切るようにナノ流路を加工することで、ナノ流路とナノギャップ電極の両方を同時に作製した(図3(e))。その後、厚さ 0.12 mm のガラス基板によりデバイスをカバーすることで流路構造を作製し、ウィルスセンシング用のナノ流体

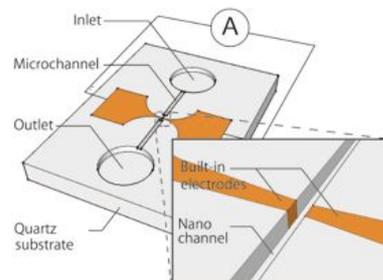


図1 ナノ流体デバイスの全体模式図と測定部の拡大図

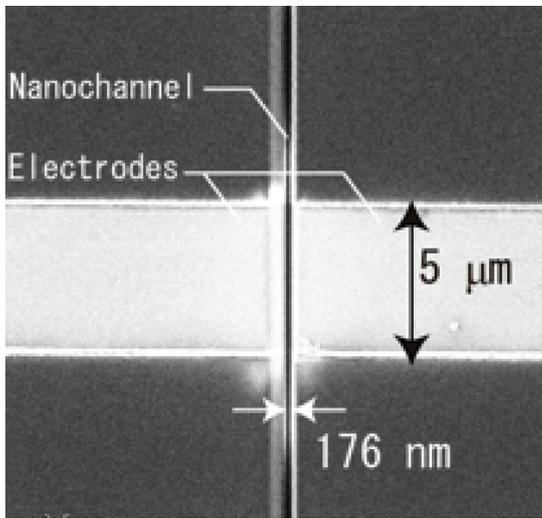


図 2 測定部(ナノ流路+ナノギャップ電極)のSIM 像

デバイスを完成させた(図 2 (f))。本研究では、流路幅 320 nm のナノ流路を用いて測定を行った。

電流のキャリアとしてアニオンとカチオンの移動度がほぼ等しくなるよう、両者の水和イオン半径 (K^+ : 0.133 nm, Cl^- : 0.130 nm) がほぼ等しい KCl 溶液をはじめとして NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ など、価数や水和半径の異なる様々なサンプル溶液を用いた。石英の親水性を利用した毛細管力でナノ流路内への送液を行うため、測定直前に酸素プラズマ

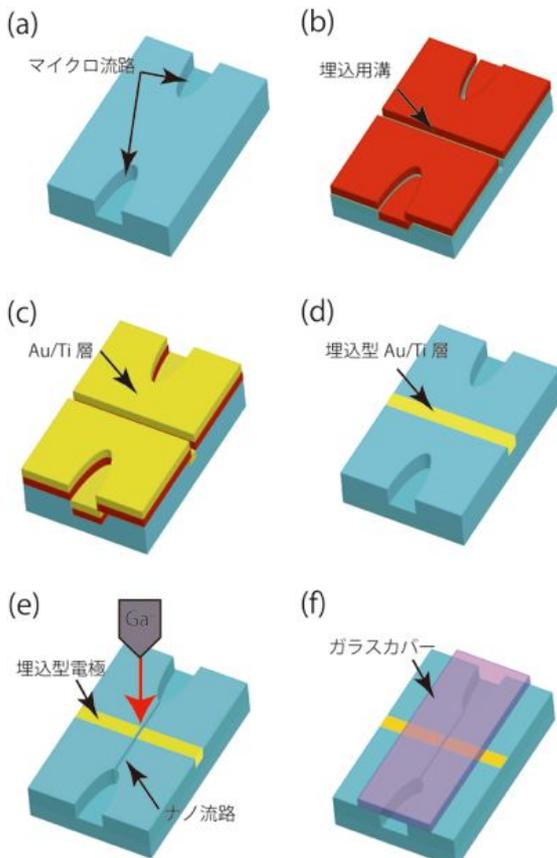


図 3 ナノ流体デバイスの作製手順

により流路内の親水化処理を行った後、入口からサンプル溶液を注入し、溶液がナノ流路内を流れている状態でインピーダンス測定を行った。ところで、本測定系では、サンプル溶液が停止している場合にはキャリアイオンが一瞬で消費されて電流が持続しないため、流れによって常にキャリアが供給され続けるダイナミックな測定系になっている。このような測定系では、キャリアイオンが電極上に集積され、測定部位に入るイオン数と出て行くイオン数が異なる可能性もあるが、現時点では定量的な評価手段がないため、ここでは静的な測定系と同様と仮定している。

インピーダンス測定は市販のインピーダンスアナライザ (SI 1260 + SI 1926, Solartron Analytical) を使用した。測定は全て顕微鏡観察下で行い、市販のケルビンプローブを用いて測定装置をデバイス上の電極を接続して測定を行った。

測定時の印加電圧は、電気分解によるファラデー電流が生じないように、標準酸化還元電位以下である 50mV で行い、100Hz から 10MHz の周波数範囲にてインピーダンスを測定した。

流路内電気特性を示す等価回路 KCl 濃度が 1M, 1mM, 1μM, 1nM のサンプル溶液を用いて、幅 567nm のナノ流路内で測定した結果を図 4 に示す。図中の各プロットは、実測値であり、実線は電気的等価回路でフィッティングした結果である。

ナノ流路内の電気特性を等価回路でモデリングするに当たり、電極付近、すなわち電気二重層が形成される部分は、電気二重層容量 C_{edl} と電気二重層内の電荷移動抵抗の並列回路で表されると考えた⁽⁹⁾。また、バルク溶液中のインピーダンスは、キャリアの移動による抵抗成分である溶液抵抗 R_{sol} と容量成分の C_{gap} の並列回路で表されると考え、両者の直列接続でモデリングした。ところで、電極付近をナノスケールで考えると、電極表面にはナノスケールの凸凹構造が存在するため、電極表面の局所形状に依存した電荷移動抵抗と電気二重層容量が分布していると考えられる。ナノスケールの粗さであっても、電極ギャップがナノスケールである本測定系では無視できない値となることが予想されるため、電極の表面粗さを考慮して集中定数回路ではなく分布定数回路で扱うのが適当と考えられる。そこで電気二重層容量 C_{edl} と電荷移動抵抗を分布定数回路の平均値として置き換えた定相要素 CPE_{edl} で電気二重層部分をモデリングした。なお、電極と溶液の界面は左右で 2 つ存在しているので、2 つの CPE 要素を一つにまとめ、等価回路に表している。

測定結果を見ると、図 4 の実測値からインピーダンス特性が 3 つの領域に分けられることがわかる。低周波領域 (Domain 1) では、インピーダンスの絶対値は周波数に対して線形に反応している。これは、低周波数において

顕著となる大容量の電気二重層がコンデンサとしてこの領域の周波数応答を支配しているためだと考えられる。

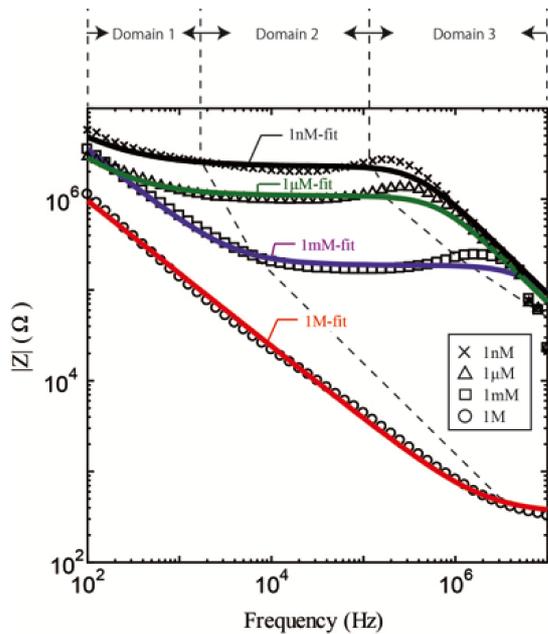


図4 流路幅 567nm 幅流路内の電気インピーダンスの KCl 濃度依存性

これに対し、中間周波数領域 (Domain 2) では周波数依存性は見られなかった。この周波数領域では、電流が電気二重層キャパシタを通り抜けるのに十分高い周波数であるものの、溶液部分のキャパシタ成分 C_{gap} を通り抜けるほど高い周波数ではないため、この時のインピーダンスは溶液抵抗 R_{sol} と電荷移動抵抗を測定していると考えられる。高周波領域 (Domain 3) においては、低周波領域同様に、周波数の増加と共にインピーダンスの絶対値が減少している。これは、電極間容量 C_{gap} のインピーダンスが下がり、溶液抵抗 R_{sol} と容量成分の C_{gap} の並列回路で支配されているためであろうと考えられる。

以上、測定カーブとフィッティングカーブの一致が良いことから、ここで用いた等価回路がナノ流路内部の構造のモデルとして定性的に妥当なものであることが実証された。

電気二重層厚さを評価した結果を図6に示す。各プロット点は、実測値と等価回路によるフィッティングから求めた値であり、図中の実線は、電気二重層理論値を示している。図6より、サンプル溶液中の KCl 濃度の減少と共に電気二重層は厚くなり、飽和値に達することを示している。この傾向は、今回測定

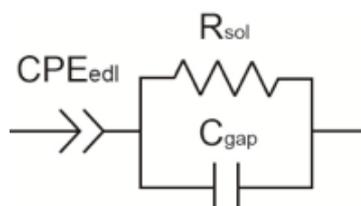


図5 ナノ流路内部構造の等価回路

した 56nm から 1710nm までの全ての流路幅にて観測され、また飽和する電気二重層の厚さは各流路の流路幅に近い値を示していることが分かる。

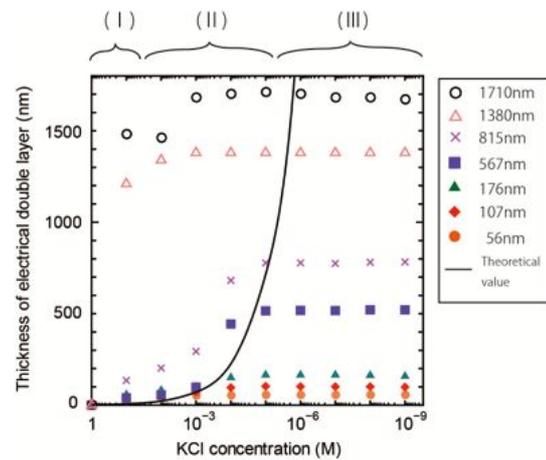


図6 溶液濃度と電気二重層の厚さの関係

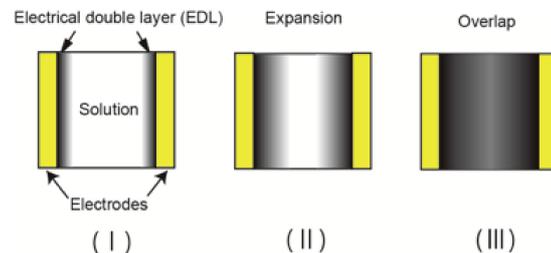


図7 電気二重層のオーバーラップ過程

このことは、濃度が高いときに電気二重層は電極表面近傍のみに形成され (図6, 図7中の (I)), イオン濃度の減少に伴い電気二重層が拡大し (図6, 図7中の (II)), 最終的には互いに向かい合う電気二重層どうしが重なり合い、流路内の空間全てが電気二重層で満たされる (図6, 図7中の (III)) ことを示唆している。また、物理的に電気二重層の厚さは流路幅よりも厚くなることはないのに対し、測定値から求めた値もほぼ流路幅で制限されていることから、電気的等価回路はナノ流路内のイオン分布を良くモデリング出来ていることが分かる。

以上、本研究では、これまで実現されてなかった流路半径方向の電気インピーダンスを測定可能とするナノ流体デバイスを用いて、流路壁面に形成される電気二重層の直接測定を行った。内部の物理モデルから測定データの定量的な解析を行ったところ、電気二重層の厚さがイオン濃度の減少と共に拡大し、やがて電気二重層が重なり合い、ナノ流路内部の空間が全て電気二重層に飲み込まれることで、見かけ上の電気二重層が消失することを実験的に実証した。また、電気二重層の厚さの実測値が、理論値と良く一致することも見出した。今後、より正確に電気二重層を評価するために、電気二重層の流速依存

性や電極に対する化学吸着現象などを考慮にいたした測定を進めたいと考えている。

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 2 件)

- [1] R. Hatsuki, Y. Fuchigami, T. Yamamoto, "Direct measurement of electrical double layer in a nanochannel by electrical impedance spectroscopy", *Microfluidics and Nanofluidics*, 2013 Vol. 14 (6) pp. 983-988 (2013)
- [2] T. Yamamoto, "Solid-state Bonding of Silicone Elastomer to Glass by Vacuum Oxygen Plasma, Atmospheric Plasma, and Vacuum Ultraviolet Light Treatment", *Surface and Interface Analysis*, Vol. 4 (5) pp. 817-822 (2013)

〔学会発表〕(計 5 件)

- [1] Takatoki Yamamoto, "Application for ultrasensitive biosensing by nanodevice", COMSOL conference of Tokyo 2013, (2013, 12/6) Tokyo
- [2] 山本貴富喜, "イオン選択性ナノ界面を利用したイオン枯渇と濃縮", ナノフォトニクスシンポジウム, 横浜 (2013, 6/17)
- [3] Takatoki Yamamoto, "Application of Micro/Nanofluidic Systems for Nanobio & Nanoelectronics Applications", Workshop for analysis of microfluidics, Tokyo (2013, 6/15)
- [4] 山本 貴富喜, "ナノ流体システムによる1分子センシングと1分子操作の可能性", CREST 講演会光が拓く細胞解析の新展開 (2012, 8/18) 東京
- [5] 山本 貴富喜, "マイクロ・ナノ流体デバイスにおける静電操作のバイオ応用", みずほ情報総研技術セミナー (2012, 7/31) 東京

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
http://www.nanofluidicsystems.com/takatoki_Japanese/Home.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 貴富喜 (YAMAMOTO, Takatoki)
東京工業大学・理工学研究科・准教授
研究者番号：20322688

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

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

福場 辰洋 (Tatsuhiko Fukuba)
独立行政法人海洋研究開発機構・技術研究主任
研究者番号：80401272