

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760052

研究課題名(和文)磁気共鳴力顕微鏡のための超高感度プローブ

研究課題名(英文)High sensitive probe for magnetic resonance force microscopy

研究代表者

戸田 雅也(Toda, Masaya)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40509890

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：微粒子磁石が先端に付けられたシリコン製ナノワイヤーカンチレバーセンサを作製し、双安定高分子材料を用いた磁気共鳴力顕微鏡(MRFM)を用いた評価を行った。カンチレバーの中央には変位計測に用いる干渉計のためのミラー部を設け、先端には直径3.5ミクロンのNdFeB粒子を取り付けた。酸化すると安定的にラジカルが分子内で保持される試料を MRFMシステム内で試料をXYZ走査させたときの高分子薄膜からの確かな磁気共鳴信号を計測でき、薄膜状のラジカルや欠陥など試料表面のイメージング評価に応用できることが示せた。

研究成果の概要(英文)：Nanowire cantilever sensors made of Si with a magnetic particle on the tip were fabricated for the study of bi-stable polymer material properties using magnetic resonance force microscopy (MRFM). The mirror part at the middle of cantilever was designed for interferometer to measure the deflection of the nanowire cantilever. Single NdFeB particle of 3.5 micron is mounted on the apex of the cantilever. The bi-stable polymer called PVBPT, which can hold radicals inside of the film after oxidation was used. The PVBPT sample was measured using the MRFM system, and the magnetic resonance force signals were detected by scanning the sample in XYZ directions. As the conclusion of this research, the potential of imaging the radicals in film or the defects on the surface of silicon by using high sensitive silicon nanowire probes is improved.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：物理計測・制御 電子スピン

### 1. 研究開始当初の背景

医療分野で使われる磁気共鳴画像診断装置(MRI)は、水素原子の分布から人体の内部を非破壊で画像化できる装置である。内臓画像を立体化したり、任意の断面を視覚的に診断したり技術は、今日無くてはならない医療技術として確立されている。しかしながら、MRIの空間分解能は1ミリメートル程度と言われており、細胞などの小さな試料はMRIの対象とはならない。そこで、1992年頃からMRIを原子レベルの空間分解能で実現する技術として、磁気共鳴力顕微鏡(MRFM)が提案され、いくつかの研究グループにより世界中で研究されてきた。

MRFMは、スピン磁気共鳴現象を原子レベルの分解能を持つ走査型プローブ顕微鏡(SPM)によって、機械的に力として検出する技術である。MRIが、試料内部の磁気共鳴現象によるマイクロ波吸収を電気的に検出するのに対し、MRFMは、磁気共鳴現象を「力」に変換して検出する。力の検出では、原子分解能を超える走査型プローブ顕微鏡(SPM)技術と組み合わせることで、高感度力検出が期待され、実際、SPMは10-18N(ニュートン)といった非常に小さな力を検出できることが示された。この技術を用いて、最近の話題としては、2004年に酸化シリコン内に放射線照射で生み出された欠陥に基づく単一電子スピン検出を達成したことがIBMのグループによりNature雑誌にて報告されている。また、細胞を模したリボゾームを用いたMRFM計測が国内グループにより報告されている。MRFMには、今までに見えなかった微小サンプルの内部を非破壊で見ることが期待できる技術として期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、微小サンプルの磁気共鳴画像診断に向けた磁気共鳴力顕微鏡(MRFM)のために必要な高感度プローブの開発を行う。具体的には、自らの設計制作による超高感度マイクロセンサを、MRFM計測システムに組み込み、これまでに課題となっている「計測時間の短縮」や「高分解能化」、「扱いの易さ」の改善を図る。本研究期間において、単一細胞などの微小検体の診断を実際に行ってみて、細胞レベルでの薬物診断などへの応用に向けて、MRFMの将来の可能性を探る。

現在のMRFM計測は、原理・能力の検証を追求する過程で、現在も最適化の余地を残す形でマイクロカンチレバーを使っていることや、試料ステージや磁石のマウント方法などで材料や機械的に構造の最適化が行われておらず、改善していく問題が多くある。そこで、高速・高感度計測を実現するために、まずシリコンの微細加工技術を駆使した微小で高感度なMRFM用に最適化されたカンチレバープローブを作製する。また、遠隔非破壊計測であることを利用して、マイクロ流路型サンプルステージを利用して、液体を用

いたのMRFM計測を行う。計測対象は、スピンラベル剤を含む疑細胞若しくは、実際に投与した細胞を用いて、MRFM実計測によるシステムの評価を行う。

### 3. 研究の方法

当初、取り組んでいたMRFMシステムは、サンプルがカンチレバーの先端に取り付けるタイプであり、サンプルをうまく取り付ける必要があるなど制限が生じていた。本研究計画では、任意のサンプルステージに対してMRFM計測ができるようなシステムの構築を行う。

より高感度に力を検出するために、狭く長く長い構造のカンチレバーを作製する。本実験では、200nmの厚さの単結晶Siをパターンニングし、幅160nm、長さ32 $\mu$ mのカンチレバーの作製を行った。カンチレバーの中央には変位計測に用いる干渉計のためのミラー部を設け、先端には直径3.5 $\mu$ mのNdFeB磁石粒子を取り付けた。作製した高感度カンチレバーセンサの一例としてSEM画像を図1に示す。また、構造を作製後、水素雰囲気中でアニールすることで、作製工程で低下してしまったセンサのQ値を約12000程度まで回復させた。

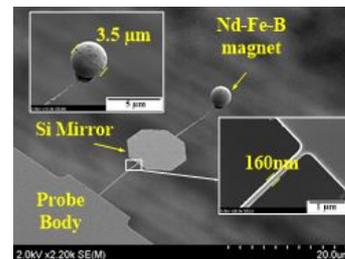


図1 NdFeB磁石付きナノワイヤプローブ

### 4. 研究成果

作製したセンサの性能評価のために、参照試料(PVBPT、電子スピンを多く含む高分子)の微粒子を計測した。計測セットアップ画像を図2に示す。繊維の背面(図の右側)より光ファイバを近づけ、上部より磁気共鳴に必要な微小RFコイルを近づけている。試料は別のカンチレバープローブ先端に取り付け、ナノワイヤプローブの先端周辺に近づけた。また、図左側には、試料内部の磁場強度を可変するための2つ目のコイルが設置した。

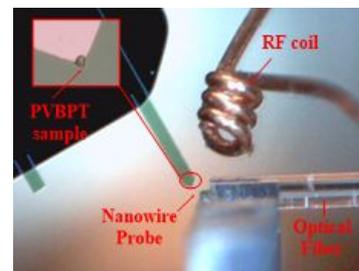


図2 実験のセットアップ

厚さ200nm、幅210nm、長さ32 $\mu$ m、Q値が

12800、共振周波数が 11.2kHz のセンサを用いた。微小 RF コイルの発する交流磁場とセンサ先端の永久磁石微粒子が作り出す静磁場のなかで、共鳴条件を満たす（一つの磁場強度と交流磁場強度の組み合わせ）により試料内部の電子スピンの励起（磁気共鳴面）。MRFM は試料内部のかつ磁気共鳴面上にある電子スピン磁気共鳴現象を力によって計測することができる。たとえば、微小 RF コイルに 2000MHz の電磁波を発生させたとき、微小磁石の周りの 71.4mT の等磁場面において、電子スピンの磁気共鳴が発生し、試料内部の磁化が変化する。これにより、試料内の磁場勾配と磁気共鳴による試料内部の磁化変化に比例した磁力が発生し、カンチレバーセンサが駆動力を受ける。磁気共鳴現象による磁気力の変化でカンチレバーは加振される。RF コイルの強度や周波数変調を調整することにより、カンチレバーは共振し、共振して増幅されたカンチレバーの変位を光ファイバ干渉計により検出している。

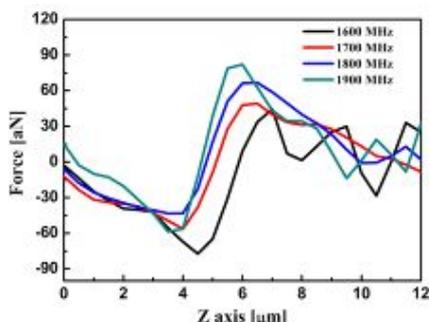


図3 Force scan results of Z scan

図3に示すように、試料をZ方向にスキャンしたときの力計測結果が得られ、微小 RF コイルの周波数の違いにより、磁気共鳴位置が変化した。これにより、 $-6150\text{T/m}$  の磁場勾配であることが求められ、磁気共鳴現象が正確に測れていることが示された。このとき、検出可能な電子の数は約 3330 個であることが示された。また、試料のサイズ  $V \sim 5.4\mu\text{m}^3$  であることから、厚さ 225nm の共鳴面幅を考慮して約  $300\text{spin}/\mu\text{m}^3$  のラジカル密度であることが見積もられた。次に、XY スキャン結果を図4に示す。これにより試料形状に依存した3次元のフォースマッピングに成功した。

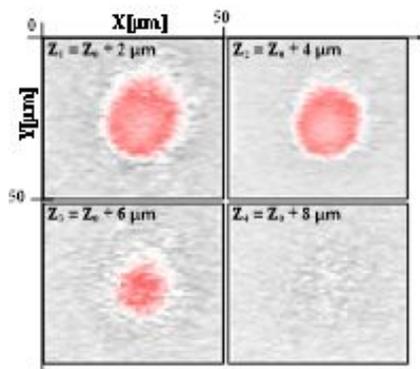


図4 Force mapping on XY scans

細胞を流すためのマイクロ流路デバイスの作製を行った(図5)。まず、SOI ウェハを用いて、シリコンで両持ちばりの構造を作製し、その周りに SiN 膜を成膜し、膜の内側のシリコンをエッチングすることによって流路構造にするという作製プロセスにより、両もち梁型の流路構造を作製した。

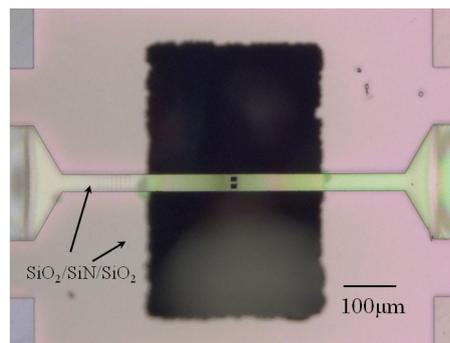


図5 作製した細胞を流すための流路

本研究では、新たに開発した磁気共鳴力顕微鏡用のセンサの性能を評価し、より高感度化することを試みた。また、イメージングの空間分解能を明らかにし、このセンサを用いてサブミクロンの分解能で、3次元イメージングが可能であることを示した。作製したカンチレバーを用いて、基板鉛直 (Z 軸) 方向にサンプルを走査させたときの振動振幅 ( $R_{\text{sin}}$ ) を用いて高分子薄膜からの確かな磁気共鳴信号を計測でき、本センサを用いて、試料表面や細胞を流すための流路を用いた ESR 評価へ応用できることが示された。

#### 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 2件)

Yongjun Seo, Masaya Toda, Yusuke Kawai, Takahito Ono, Fabrication of Silicon Nanowire Probe with magnet for Magnetic Resonance Force Microscopy, IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines Letter, 査読有, vol.134, 2014, 印刷中

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/ieejsmas>

Yongjun Seo, Masaya Toda, Yusuke Kawai, Takahito Ono, Ultrasensitive Si Nanowire Probe for Magnetic Resonance Detection, Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 査読有, 2014, pp.151 - 154

DOI: 10.1109/MEMSYS.2014.6765596

[学会発表](計 10件)

Yongjun Seo, Masaya Toda, Yusuke Kawai, Takahito Ono, Ultrasensitive Si Nanowire Probe for Magnetic Resonance Detection, IEEE International Conference on Micro

Electro Mechanical Systems、2014年1月26 - 30日、アメリカ合衆国、サンフランシスコ

Yongjun Seo、Masaya Toda、Yusuke Kawai、Takahito Ono、A Si Nanowire Probe with a Nd-Fb-B magnet for Force Detection、第30回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2013年11月5 - 7日、仙台

Yongjun Seo、Masaya Toda、Yusuke Kawai、Takahito Ono、Silicon Nanowire Probe with Nd-Fe-B magnet for Magnetic Resonance Force Microscopy、39<sup>th</sup> International Conference on Micro and Nano Engineering、2013年9月16 - 19日、イギリス・ロンドン

Yongjun Seo、Masaya Toda、Yusuke Kawai、Takahito Ono、Si Nanowire Probe with a magnet for Magnetic Resonance Detection、Japan-China-Korea Joint Conference on MEMS/NEMS、2013年8月22 - 23日、日本・仙台

Masaya Toda、Naoki Inomata、Masaaki Sato、Akihiko Ishijima、Takahito Ono、Cantilevers of nanosensing: calorimetry of living cell、11st International Workshop on Nanomechanical Sensors、2013年5月1 - 3日、アメリカ合衆国・スタンフォード

YongJun Seo、Masaya Toda、Yusuke Kawai、Takahito Ono、SILICON NANOWIRE PROBE FOR MAGNETIC RESONANCE FORCE MICROSCOPY、2013年5月1 - 3日、アメリカ合衆国・スタンフォード

戸田雅也、徐溶峻、小野崇人、磁気共鳴力顕微鏡のための微粒子磁石付 Si カンチレバーセンサ、第60回応用物理学関係連合講演会、2013年3月27 - 30日、神奈川工科大学

徐溶峻、戸田雅也、川合祐輔、小野崇人、磁気共鳴力顕微鏡用シリコンナノワイヤーカンチレバー、第60回応用物理学関係連合講演会、2013年3月27 - 30日、神奈川工科大学

Masaya Toda、YongJun Seo、Yusuke Kawai、Hideotshi Miyashita and Takahito Ono、High Sensitive Si Cantilevers for Magnetic Resonance Force Microscopy、25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference、2012年10月30日 - 11月2日、日本・神戸

Masaya Toda、YongJun Seo、Takahito Ono、Ali. A. Golriz、Ruediger Berger、Jochen. S. Gutmann、High sensitive Si cantilevers for magnetic resonance force microscopy、38th International Conference on Micro and Nano Engineering、2012年9月16 - 20日、フランス・トゥールーズ

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nme.mech.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

戸田 雅也 (TODA, Masaya)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40509890

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし