

平成 30 年 9 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03940

研究課題名(和文)液中での近接デリバリを可能にする磁歪駆動型デュアルAFMプローブの開発

研究課題名(英文) Magneto-strictive-driven dual AFM probe for narrow-gapped delivery in liquid

研究代表者

峯田 貴 (Mineta, Takashi)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50374814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：観察と他の機能を使い分けるマルチ原子間力顕微鏡(AFM)プローブへの期待は大きく、特にバイオ分野を中心に分子操作ツールとして大きな期待が寄せられている。本研究は、分子像を高解像AFM観察しつつ、その場で探針を切り替えて試薬・生体分子等を観察試料近傍へデリバリする機能の実現を目的として、サブ μm のギャップで近接したデュアル探針をもつ中空構造のデュアルAFMプローブを形成し、カンチレバーを大変位駆動する高品質磁歪薄膜アクチュエータによりプローブを切り替えて使い分けできる機構を開発した。

研究成果の概要(英文)：Multi-atomic force microscopic (AFM) probe with imaging and other functions have been expected as molecular operation tools, in particular in biology research field. In this research, novel fabrication process technologies of sub- μm -gapped dual Si AFM probe with hollow-structure was established. Large deflectable twin cantilevers with high quality magneto-strictive thin film actuator was also developed for the function of dual cantilever switching.

研究分野：機械工学・知能機械学・機械システム

キーワード：AFMプローブ 近接探針 磁歪薄膜 液中デリバリ MEMS

1. 研究開始当初の背景

原子間力顕微鏡(AFM)は、分子、原子レベルで表面を高解像イメージングする重要な技術であり、近年ではシャープな AFM ナノ探針先端での形状観察および表面物性の計測手段としてのみならず、DNA、細胞、タンパク質等の分子操作など、生化学分野における新領域を切り開く分子操作ナノツールとして重要性が急拡大し、試料表面へ他の生体分子や化学物質の供給のために中空ナノニードル搭載型プローブ等が開発されている。現状のシングルプローブを用いる AFM では、分子操作に用いた同一プローブでの高解像の「その場計測」は困難であり、本申請者らは、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム) 技術を用いて 2 本のカンチレバーをシリコン基板内に一体形成し、それぞれを上下動作させて使い分けるデュアル AFM プローブを提案してきた。搭載を実現してきた。本研究は、デュアル AFM プローブを中空構造化し、観察用プローブとの複合化によって液体試料のデリバリ機能と、その場での分子レベルの高解像イメージングの操作ツール実現を図るものである。

2. 研究の目的

観察と他の機能を使い分けるマルチ原子間力顕微鏡(AFM)プローブは、バイオ分野を中心に分子操作のツールとして大きな期待を寄せられている。本研究は、液中における超微小領域での分子操作へ適用可能な革新的ナノツールシステムの実現を目指し、サブ μm のギャップで近接したデュアル探針を AFM プローブを中空構造とし、化学物質を観察試料近傍へ送り込むデリバリ機能を融合することが目的である。カンチレバーを大変位駆動する高品質磁歪薄膜アクチュエータによりプローブを切り替えて使い分けできる機構を開発し、分子像を高解像 AFM 観察しつつ、その場で探針を切り替えて試薬・生体分子等をデリバリするデュアル AFM プローブ形成法を確立する。

3. 研究の方法

中空構造の近接デュアル構造の Si 製の AFM 探針およびマイクロカンチレバーの形成プロセスを確立し、試料表面の分子像観察と化学物質等の試料近傍へのデリバリ操作の機能をもつデュアル AFM プローブを作製する。各カンチレバーには、外部からの磁場駆動によって各々に変位させて切り替える磁歪合金薄膜アクチュエータを一体形成し、磁歪薄膜の高品質化および大変位発生する機構を設計し、低磁場印加によるデュアルプローブの切り替え制御に取り組む。作製したデュアル AFM プローブを汎用型 AFM 装置へ搭載し、液中での磁場印加によるカンチレバー切り替え動作、圧送による試料表面への局所的デリバリ操作への適用を検証する。

4. 研究成果

(1) 中空ナノ探針と流路カンチレバー形成
開発した中空ナノ探針およびマイクロ流路カンチレバーをもつデュアル AFM プローブの構造の概要を図 1 に示す。

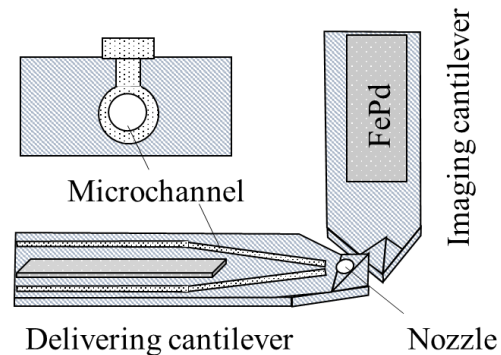
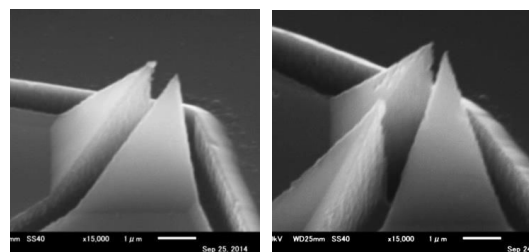


図 1 中空ナノ探針およびマイクロ流路をもつデュアル AFM プローブの構造

液体試料デリバリと高解像度観察を切り替え操作するように近接形成した探針をもつデュアルカンチレバーを直交配置し、それぞれのカンチレバーに磁歪合金膜を積層して、外部磁場印加の方向により個別にたわませて切り替える構造である。

多層シリコン(SOI: silicon on insulator)基板の単結晶 Si デバイス層へ、超微細トレンチおよび微細垂直孔加工、保護層(スピノングラス)によるトレンチ埋め込み、表面研磨、および Si 結晶異方性エッチングによる自己整合超微細加工プロセスを基盤として、新たに鋭角のマスクパターン配置を考案し、図 2 に示すように幾何学的に先鋭な形状のデュアル AFM 探針形成プロセスを確立した。特に Si(111)結晶面の斜面が対象構造に出現するようにパターン設計を工夫し(図 2(b))、先鋭な探針先端形状を可能とした。さらに、低温熱酸化法を併用することで先端曲率半径を数 nm 以下に先鋭化する最適条件を見出した。電子線レジストマスク形成とエッチング条件を適正化し、探針先端間を 500nm 以下に抑制した近接形成が可能である。



(a) 非対称型探針 (b) 対称型探針

図 2 デュアル Si 探針の先鋭構造の形成

次に、Si カンチレバー内への埋め込み型マイクロ流路形成に取り組み、マイクロ流路の断面構造である(表面閉合前)。単結晶 Si のカンチレバー層に微細トレンチをエッチング

し、内壁を SiO₂ 膜(100nm 厚)で保護した後に底面のみ除去してトレンチ底部から等方的に Si をプラズマエッチングするプロセス条件を確立し、図 3 に示すように、5 μm 厚のカンチレバー内に内径 2.5 μm 程度のマイクロ流路を加工する手法を確立した。

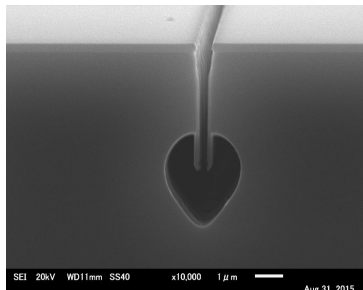


図 3 Si 埋込型マイクロ流路形成

近接 Si デュアル探針部にデリバリ用ノズル孔を形成し、カンチレバー内の流路と連結するために、ノズル開口部と流路端部を基板表面では連結せずギャップを設けて配置し、流路拡大時のエッチングにより表面下で接続する手法を考案した。Si 探針部でのデリバリ用ノズルと流路接合部の細部設計および形成プロセスを構築し、図 4 に示すように、基板表面上では 1 μm 前後の微小ギャップを設け、Si 表面下で良好に連結が可能であり、表面に不要な結晶面形成に伴う突起構造の生成を回避してノズル開口部を形成できる見通しを得た。

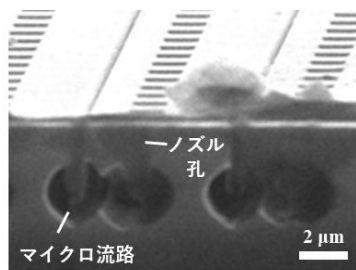


図 4 Si 埋込型マイクロ流路とノズル孔の連結(テストパターン)

基板表面部の流路(トレンチ)開口部の閉合には、図 5 に示すように SiO₂ スパッタ成膜による埋込手法を考案した。段差部の被覆性が低いところ利用し、トレンチ奥部は埋め込まれず表面層のみ選択的に閉合可能である。この際に探針先端およびノズル部は閉合膜からの保護が必要であることがわかり、厚膜レジストパターンで保護しておき、閉合膜形成後に不要な SiO₂ 膜とともにリフトオフする手法を用い、閉塞のない 1~2 μm 径のノズル形成と先端の先鋭さを保った探針形成が可能になった。この際のレーザー直描リソグラフィで高精度アライメントが必要であり、中空カンチレバーの試作歩留りが低い点が課題である。

図 6 は、以上の一連の成果に基づいて、マイクロ流路、ノズル、探針を総合的に形成した結果である。近接したデュアル探針の一方の斜面部にノズル孔を設け、表面下で連結された埋込型マイクロ流路(往復 2 本)の表面部を良好に閉合する手法を確立した。

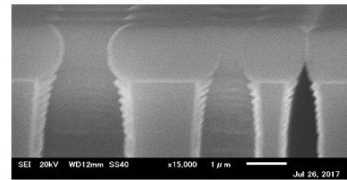


図 5 SiO₂ 成膜によるマイクロ流路開口部の埋込

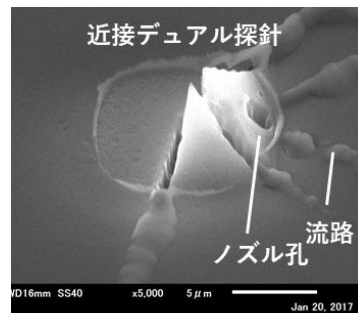


図 6 近接 Si 探針へのノズル孔とマイクロ流路の形成(流路併合後)

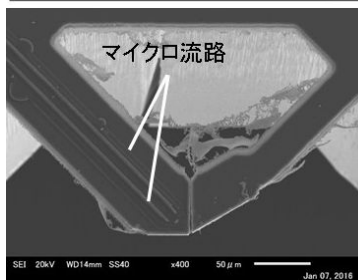
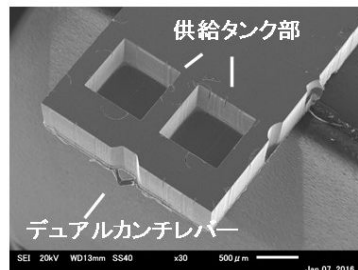


図 7 試作したマイクロ流路付デュアルカンチレバー

デュアル AFM カンチレバーを試作した結果を図 7 に示す。直線状のカンチレバー形状としたが、流路形成のために Si カンチレバー部は 5 μm の厚さが必要であり、屈曲による切り替えのためには、剛性の低減と磁歪膜アクチュエータによる発生力の増大が必要であり、後述する検討を行った。

(2) デュアルカンチレバー駆動用の高品質磁歪合金薄膜形成とデバイス応用
駆動用の磁歪薄膜の特性向上を目的とし

て、精密なたわみ評価用 MEMS 型 Si カンチレバーを試作し、過去の研究において薄膜でも大きな磁歪を発現することを見出している Fe₆₀Pd₄₀ 合金スパッタ膜を用い、評価実験により図 8 に示すように、400 ~ 450 °C で 30 min の熱処理を行うことにより磁歪効果が 2 ~ 3 倍に向上することを見出した。熱処理によって膜応力も緩和することもわかった。

また、薄膜の組成を新たに Fe₆₅Pd₃₅ に変更し、熱処理後には 100 G の低磁束密度でも約 30ppm の磁歪を発現できることも見出し、カンチレバー用薄膜アクチュエータとして非常に有効な磁歪膜であることがわかった。また評価実験を通じて、薄膜面内での FePd(220) 面の配向が磁歪へ寄与している可能性も新たに示した。

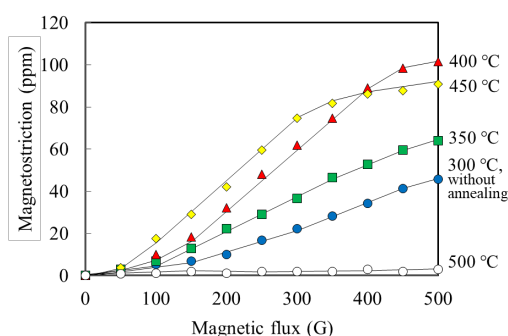


図 8 Fe₆₀Pd₄₀ 合金スパッタ膜のアニールによる磁歪への影響

前述したように流路形成によりデリバリ用カンチレバーは約 5 μ m の厚さとなって大きな屈曲剛性をもつため、汎用 AFM 装置へ付加可能なシンプルな磁束印加機構でも適用可能な低磁束域(100 G 以下)で、十分なたわみ変位を得るために、カンチレバー根元部への変位拡大機構の付加を検討した。流路部をジグザグ形状に配置して剛性を抑制し、さらに屈曲変位用の磁歪薄膜積層ビームを流路両側に幅広く配置して変形力を増大する機構を設計し、Fe₆₅Pd₃₅ スパッタ膜を用いて、図 9 に示すように大変位型のデュアルカンチレバーを試作した。磁歪は 300 G 程度で飽和

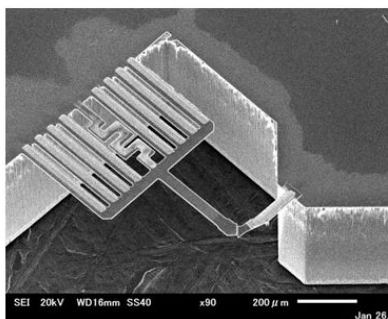


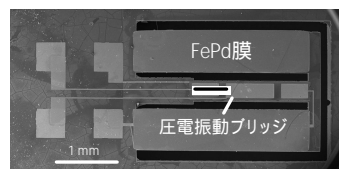
図 9 磁歪薄膜アクチュエータによる大変位切換型デュアルカンチレバー

傾向であるが、100 G の磁束印加でも約 1 μ m の変位が得られることを実証し、汎用 AFM 装置でも観察用との切り替えが十分に実現可能である。

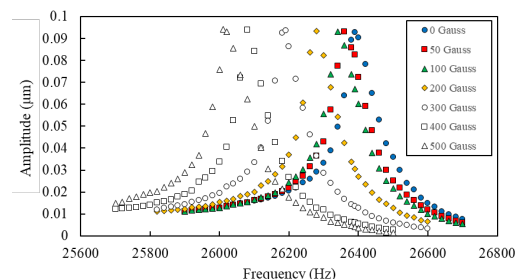
また、共振特性を詳細に評価し、近接した観察側カンチレバーの共振駆動(65 kHz)によるタッピング動作時にも、デリバリ側は異なる共振周波数(89 kHz)に設計したことによって、連鎖した共振が発生しないことを確認した。また仮にデリバリ側が共振した場合でも振幅は 500nm 以下であり、タッピング観察時に干渉せずに使用可能であることを実証した。

また、研究を進捗する過程で、磁歪によるカンチレバーの共振変化を用いる高感度磁気センシングも新たに着想し、マイクロカンチレバーおよびブリッジ構造の共振検証用のプロトタイプ素子を試作した。図 10 は試作した素子と共振特性の評価結果である。

外部磁束印加に伴って共振周波数が大きく変動し、地磁気レベルの磁気センシングへの応用の可能性を見出した。膜応力による初期ひずみが磁歪効果による構造ひずみで緩和される挙動であることも明らかにした。



(a) 試作した素子



(b) 共振特性

図 10 磁歪による共振ブリッジ型素子の試作と共振特性評価結果

(3) 液状試料デリバリ特性の基礎的な評価

作製した中空デュアル AFM プロブチップへ接合する樹脂製のインターフェースを試作し、Si ベース部の供給タンク部へ外付けの細径チューブから液体供給できる機構を構築した。インターフェースおよび供給用チューブは、汎用 AFM 装置の限られたスペース内に取り付けられる設計とした。

マイクロ流路およびノズル部を形成した Si デバイスを試作して液体フロー実験を実施したが、液体デリバリの成功率は、前述の流路閉合時のノズル部保護の試作歩留まりと併せ、流路内の描画パターンずれ、供給タンク孔との流路接合部の精度などに大きく

左右され、またダスト等による閉塞も生じることがあり、十分な液体デリバリの評価には至らなかった。流路および各接合部の形成の精度向上を図り、デリバリ操作の高い成功率での実現が今後の課題である。

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13件)

- (1) J. Hong, K. Mishina, T. Mineta, "Fabrication of a switchable dual AFM cantilever through a large deflection using magneto-strictive film", Trans. IEEJ-E., 査読有, (in press)
- (2) N. Okada, T. Sasabuchi, K. Koike, T. Mineta, "MEMS Magnetic Sensor with Bridge-Type Resonator and Magnetostrictive Thin Film", Electronics and Communications in Jpn., Vol. 101, 査読有, (2018), pp. 90-95
<https://doi.org/10.1002/ecj.12042>
- (3) 小池邦博, 加藤宏朗, "第3節 界面制御とネオジム永久磁石の保磁力 ~ナノ磁石製膜技術によるモデル界面の形成の試み~", 技術情報協会 磁性材料・部品の最新開発事例と応用技術, Vol. 1, 査読有, (2018), pp. 60-69
http://www.gijutu.co.jp/doc/b_1942.htm
- (4) 小池邦博, 小川大介, 加藤宏朗, "Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe ナノコンポジット薄膜磁石の界面と交換結合", 日本磁気学会会誌・まぐね Vol. 13 (2018), pp. 19-27
- (5) T. Mineta, K. Kawashima, R. Taguchi, "Fabrication and characterization of dual AFM probe with narrow-gapped silicon tips and switchable cantilevers with magneto-strictive FePd film actuator", Microelectronic Eng., Vol. 168, 査読有, (2017), pp. 45-49.
- (6) K. Kobayashi, D. Ogawa, K. Koike, H. Kato, M. Oogane, T. Miyazaki, Y. Ando, and M. Itakura, "Fabrication of orientation-controlled nanocomposite Nd₂Fe₁₄B/Mo/ α -Fe multilayer films", IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, 査読有, Vol. 903 (2017), pp. 012015(1-9)
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/903/1/012015>
- (7) M. Itakura, J. Fukuda, K. Koike, H. Ishikawa, D. Ogawa, and H. Kato, "Microstructure and coercivity in La-coated Nd₂Fe₁₄B thin films", AIP Advances, 査読有, Vol. 7, (2017), pp. 035301(1-9)
<https://doi.org/10.1063/1.4977966>
- (8) 小池邦博, 小川大介, 加藤宏朗, 薄膜プロセスによる Nd₂Fe₁₄B の界面修飾と磁気特性, 日本磁気学会会誌・まぐね, 11巻, 査読有, (2016), pp.333-343
- (9) 笹淵貴史, 岡田尚樹, 佐藤翼, 小池邦博,

峯田貴, "FePdスパッタ磁歪膜への熱処理効果の MEMS カンチレバーを用いた評価", 電気学会論文誌 E, Vol.136, .No. 9, 査読有, (2016), pp. 408-412
<https://doi.org/10.1541/ieejsmas.136.40>

- (10) 三品和樹, 三浦嘉隆, 川島健太, 峯田貴, "Si ナノ探針の先鋭化と近接デュアル AFM プローブの形成", 電気学会論文誌 E, Vol.136, .No.7, 査読有, (2016), pp. 312-318
<https://doi.org/10.1541/ieejsmas.136.312>
- (11) B. Ahmmad, K. Kanomata, K. Koike, S. Kubota, H. Kato, F. Hirose, A. Billah, M A Jalil, M. A. Basith, "Large difference between the magnetic properties of Ba and Ti co-doped BiFeO₃ bulk materials and their corresponding nanoparticles prepared by ultrasonication", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 49, 査読有, (2016), 265003(1-8)
- (12) K. Koike, T. Kusano, D. Ogawa, K. Kobayashi, H. Kato, "Modification of the Interface Nanostructure and Magnetic Properties in Nd-Fe-B Thin Films", Nanoscale Res Lett., Vol. 11, 査読有, (2016), pp. 33 (1-8)
<https://doi.org/10.1186/s11671-016-1227-x>
- (13) K. Kawashima, E. Makino, T. Mineta, Trans. Electronics and Communications in Jpn. Vol. 98, No. 12, 査読有, (2015), pp. 30-36

[学会発表](計44件)(招待1、国際13)

- (1) J. Hong, Y. Masuda, T. Mineta, "Fabrication of a 3D nano-printing device", Proc. SPIE 10597, Nano-, Bio-, Info-Tech Sensors, and 3D Systems II, 査読有, (2018) 105971A, 2018年3月8日, Denver, USA
doi: 10.1117/12.2317917
- (2) M. Kondo, H. Akamine, M. Itakura, M. Nishida, K. Koike, H. Kato, "Microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B/Mo/ α -Fe or Fe-B multilayer thin film", 19th Cross Straits Symposium on Energy and Environmental Science & Technology (CSS-EEST19), Abstract 査読有, 2017年11月29日, Kyushu University, Fukuoka, Japan
- (3) 洪振瑞, 三品和樹, 峯田貴, "磁歪膜を用いた大変位切替型デュアル AFM カンチレバーの形成", 第34回センサマイクロマシンと応用システムシンポジウム, Abstract 査読有, (2017), 31am3-PS-39 pp.01-04, 2017年10月30日, 広島国際会議場(広島市)
- (4) J. Hong, K. Mishina, T. Mineta, "Fabrication and characterization of dual AFM cantilever with magneto-strictive film designed for large deflection", 43th Int. Conf.

- on Micro Nano Eng., Abstract 査読有, (2017), 2017年9月20日, Braga, Portugal
- (5) 増田雄介, 洪振瑞, 三浦嘉隆, 佐藤翼, 峯田貴, “流体デリバ用 AFM カンチレバーの埋込型流路閉合と Si 探針形状への影響”, 日本機械学会東北支部第 53 期秋季講演会講演論文集, pp. 302-1-2 (2017), 2017年9月29日, 八戸工大(八戸市)
- (6) H. Kato, K. Koike, D. Ogawa, M. Itakura, Y. Ando, ”Proposal for coercivity mechanism in rare-earth magnets based on comparison between experiments on model-interface samples and ab-initio calculations”, 第 41 回日本磁気学会学術講演会, 2017年9月21日, 九州大学伊都キャンパス(福岡市)
- (7) 洪振瑞, 増田雄介, 三浦嘉隆, 柴田隆行, 峯田貴, “洪液輸送用のデュアルシリコン AFM プロブのためのマイクロ流路とノズル形成”, 電気学会研究会 MSS17-006, pp. 15-16 (2017), 2017年6月29日, イーグレ姫路(姫路市)
- (8) 岡田尚樹, 笹淵貴史, 小池邦博, 峯田貴, “ブリッジ構造の共振子と磁歪膜をもつ MEMS 磁気センサ”, 第 33 回センサマイクロマシンと応用システムシンポジウム, 25am2-PS-041 (pp. 1-4) (2016), 2016年10月25日, 平戸市未来創造館(平戸市)
- (9) T. Sasabuchi, N. Okada, K. Koike, T. Mineta, “MEMS Magnetic Sensor with Bridge-type Resonator and Magnetostrictive thin film”, Asia-Pacific Conf. of Transducers and Micro-Nano Technol. (APCOT 2016), Abstract 査読有, (2016), pp. 241-242, 2016年6月29日, Kanazawa Bunka Hall, Kanazawa, Japan
- (10) Y. Miura, J. Hong, K. Mishina, T. Shibata, T. Mineta “Fabrication of micro-channel and nozzle in narrow-gapped AFM dual Si probe”, Asia-Pacific Conf. of Transducers and Micro-Nano Technol. (APCOT 2016), Abstract 査読有, (2016), pp. 233-234, 2016年6月28日, Kanazawa Bunka Hall, Kanazawa, Japan
- (11) T. Mineta, “Dual-AFM Probes as An Imaging and In-situ Molecular Operation Tool”, IEEE-NEMS 2016, C2L-F-1, (2016), 2016年4月20日, Taikanso, Sendai, Japan (招待講演)
- (12) T. Sasabuchi, N. Okada, T. Satoh, K. Koike, T. Mineta, “Annealing Effect on FePd Magneto-strictive Film on Si MEMS Cantilever”, 25th Annual Meet. Of MRS-Japan, Abstract 査読有, MRS A3-09-008 (2015), 2015年12月9日, 万国橋会議センター(横浜市)
- (13) 笹淵貴史, 岡田尚樹, 佐藤翼, 小池邦博, 峯田貴, “FePd スパッタ磁歪膜への熱処理効果の MEMS カンチレバーを用いた評価”, 第 32 回センサマイクロマシンと応

- 用システムシンポジウム, Abstract 査読有, 29pm3-PS-017 (pp. 1-4) (2015), 2015年10月29日, 朱鷺メッセ(新潟市)
- (14) 三浦嘉隆, 三品和樹, 川島健太, 佐藤翼, 柴田隆行, 峯田貴, “デュアル AFM 探針中空化のための Si カンチレバー流路形成プロセスの開発”, 第 32 回センサマイクロマシンと応用システムシンポジウム, Abstract 査読有, 30am2-PS-134 (pp. 1-2) (2015), 2015年10月30日, 朱鷺メッセ(新潟市)
- (15) T. Mineta, K. Kawashima, R. Taguchi, “Fabrication and characterization of dual AFM probe with narrow-gapped silicon tip and switchable cantilevers with magneto-strictive FePd film actuator”, 41th Int. Conf. on Micro Nano Eng. (2015), 2015年9月24日, World Forum, Hague, Netherlands
- (16) K. Koike, H. Ishikawa, D. Ogawa, H. Kato, T. Miyazaki, Y. Ando and M. Itakura, “Coercivity enhancement in La coated Nd-Fe-B thin films”, 20th Int. Conf. on Magnetism (ICM2015), Abstract 査読有, 2015年7月7日, Barcelona, Spain
- (他、計 44 件)

[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://mineta-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

峯田 貴 (MINETA Takashi)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号 : 50374814

(2)研究分担者

小池 邦博 (KOIKE Kunihiro)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号 : 40241723

(3)連携研究者

奥野 貴士 (OKUNO Takashi)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号 : 80411031

柴田 隆行 (SHIBATA Takayuki)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号 : 10235575