

原子・分子デバイス構築に向けた  
微細材料の作製とナノスケール  
特性評価

Production of Fine Materials  
for Atomic-Molecular Devices  
and Their Nano-scale  
Characterization

山本 伸一



## Abstract

ナノテクノロジーは、様々な研究分野を横断・包括する 21 世紀の新しい技術概念として生まれ、明日の技術革新をもたらす研究として定着しつつある。その対象は物理・化学から生物学へと広い学問分野にまたがり、異分野の融合も常に起こる。またナノメートルサイズにおいて、2 次元構造を設計・制御することで特異な機能を発現する材料・素子が生まれる可能性がある。なかでも近年、分子エレクトロニクスが注目され、分子をバルクとして扱う分野と、分子レベルで扱う分野に大きく分かれる。特に有機系の分子レベルで述べると、分子鎖体や高分子の分野で高導電性を示すものが現れ始めている。導電性を示す有機化合物は、共役  $\pi$  電子を骨格とした炭素系であり、電導性は  $\pi$  電子の移動によって引き起こされている。一方、高導電性を示すグラファイトの結晶構造は、炭素の 6 員環網目構造がファンデアワールス相互作用で層状に積み重なっている。また、層内方向は金属に匹敵する電導性( $10^4$ – $10^5$  S/cm)を示す。上記高分子系は共役鎖を通して電導が起こる共役高分子であり、上記グラファイトは分子間相互作用を通して電導が起こる分子鎖体で具現化されている。ただし、導電性高分子でも分子間相互作用による電導パスが電導性に大きく寄与している。しかし、高分子系を用いた場合、導電層内の構造が絡みあうことから、電子の電導度に上限が存在する。一方、低分子系単分子膜を導電層にすることで高伝導度を得ることが期待される。

本研究の第一の目的は、炭素の 5 員環を具備した低分子系化学吸着単分子膜(CAMs: Chemically adsorbed Monomolecular layer)を用いることで、分子間相互作用を利用した  $\pi$  電子共役結合を有する高導電性材料の研究を行うことにある。CAMs を選択し電解酸化重合を行うことで、 $\pi$  電子共役結合を形成する工程を確立させ、表面(横)方向に電気伝導が起こる分子ワイヤー構造を作製することに成功した。分子エレクトロニクスの研究において最も必要とされるのは、試料をナノスケールで直接観察しながら、表面構造や電気特性を可視化することである。特にバイアス印加状態で、電極と単分子との接触界面を直接観察することは極めて重要である。SPM(Scanning Probe Microscopy) の一種である C-AFM 顕微鏡(Conductive Atomic Force Microscopy: C-AFM) はナノスケールで形状像と電流分布の同時測定が可能であることから、単分子系の電気特性評価手法として大いに期待できる。そこで C-AFM を用いて、単分子デバイスのナノスケール電気特性評価の有用性を検討することとした。SPM 探針を一つの電極として用いる手法で、電気特性がどのような伝導パスを使って流れているかをリアルタイムで検出・特定可能なことを実証した。また半導体プローバ装置を用いて CAMs の導電率(抵抗率)の温度依存性を調べ、特性評価を行った。CAMs の中でも PNN(N-[11-(trichlorosilyl)undecyl]pyrrole)膜のキャリアの移動過程は、分子鎖内伝導、分子鎖間伝導、フィブリル間伝導の 3 つの影響を受けていたが、エステル基を導入した PEN(N-{6-[11-(Trichlorosilyl)undecanoyl]hexyl}pyrrole)膜を採用することで、分子鎖内伝導を支配的とすることに成功した。特に分子鎖を 1.9 倍にした PEN 膜では、電導度の温度変化は金属的な電導挙動を示した。

一方、種々の金属は、上記炭素のように多様な構造は作れないものの、ナノ粒子となることで劇的な物性の変化が現れることが期待される。ナノ粒子は、一般的に直径 100 nm 以下の微粒子の総称であり、粒子サイズが電子の波長程度より小さくなると、バルクとは異なる物性が発現する。さらに直径が 10 nm 以下になると、表面に露出する原子の割合が無視できなくなる。よって表面原子が物性全体に影響を与える。しかしナノ粒子は分散化させることが難しく、表面エネルギーが高いことから凝集することが知られている。

そこで生体材料とナノ粒子を結びつけ、バイオナノテクノロジーへの展開を図ることを提案した。酵素・抗原・抗体・および受容体は、ナノ粒子との適合性がある 2–100 nm ほどのサイズをもつため、十分にナノ粒子と結びつく可能性がある。特にタンパク質は特定のアンカー基をもった遺伝子操作や修飾が可能であるため、ナノ粒子を中空タンパク質に閉じ込めることで、大きさの揃ったナノ粒子の配列が作製可能であると考えた。またタンパク質同士が凝集しないため、本来のナノ粒子のデメリットも補うことができ、基板に固定する際の自己集合化が可能となる。そこでナノ粒子をタンパク内に閉じ込めることで、生物による無機物形成作用(バイオミネラライゼーション)を利用した 2 次元配列に挑戦した。

本研究の第二の目的は、フェリチン(生体内に存在する籠状タンパク質超分子)を作製・評価および応用することにある。通常、生体内のフェリチンは直径 12 nm の球状のタンパク質外殻をもっており、内側に 7 nm の酸化鉄コア ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) を保持している。高速 AFM (Atomic Force Microscopy) を用いて、超純水中でタンパク質付きフェリチンの 2 次元配列する工程の動態イメージングを行った。液中をダイナミックにランダム運動するフェリチンタンパク質超分子が基板表面へ 2 次元配列する映像を画像化することに世界で初めて成功した。続いてフェリチンを用いた 2 次元結晶化を実証した後、フローティングゲート型 MOS FET (FGMOSFET: Floating Gate Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) への応用検討を行った。FGMOSFET は、MOS キャパシタ構造を基幹とした電界効果トランジスタ構造のゲート絶縁膜中に「浮き島」のように電荷保持が可能な物質を埋め込んだ構造を持っている。その実証例としてフェリチンコアをフローティングゲートに利用するための導電性コアを低温にて作製し、SPM の中でも KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) に着目することで、導電性コアの評価・解析を行った。KPFM を用いた単一 Fe コア粒子 (直径 5 nm) の電荷保持特性を詳細に調べた結果、低温で還元した Fe コア内に電子を閉じ込めたことを確認し、超分子レベルでの閉じ込め効果によるポテンシャルの可視化を行えた。

電子デバイスの消費電力は電源部から論理演算部の接地電極に輸送される電子の数にほぼ比例する。ナノ粒子を FGMOSFET や SET (単一電子トンネリング) に応用することができれば、電力の消費を極めて少なくすることにつながる。また配線材料を CAMs のように低抵抗化できれば、更に電力消費を抑えることが可能であることはいうまでもない。今後、1 個 1 個の分子や微粒子を設計し、ボトムアップ方式を用いて精密に形成・制御することで、自己集積型分子エレクトロニクスデバイスが確立される日も近いと考えている。



## Abstract

Nanotechnology has been developed as a new concept in the 21st century that covers various research fields and it has been established that Nanotechnology can bring about technological innovations in the future. The targets of nanotechnology range from physics and chemistry to biology, which will inevitably result in the fusion of different fields. New materials and devices with unique functions can be developed by designing and controlling two-dimensional structures at the nanometer scale. Recently, molecular electronics, one area of nanotechnology, has been attracting attention. Molecular electronics can be roughly divided into two fields: one in which molecules are treated as a bulk and another in which molecules are treated at the molecular level. In particular, molecular complexes and polymers with high conductivity have been found among organic molecules observed at the molecular level. Conductive organic compounds are carbon-based materials that are made up of a skeleton of conjugated  $\pi$ -electrons, and their conductivity is induced by the transfer of these  $\pi$ -electrons. In the crystal structure of highly conductive graphite, networks of six-membered carbon rings form a layered structure via van der Waals interactions. The conductivity of graphite in the layer direction is equivalent to that of metals ( $10^4$ - $10^5$  S/cm). The above-mentioned polymers are conjugated polymers, which exhibit conductivity through conjugated chains, whereas the above-mentioned graphite is formed by molecular chains, which exhibit conductivity via intermolecular interactions. Note that conductive paths formed by the intermolecular interactions significantly contribute to the conductivity of conductive polymers. However, there is an upper limit of conductivity for polymers because they are affected by the structure between conductive layers. In contrast, high conductivity is expected using low-molecular-weight monomolecular layers.

The first purpose of this study is to examine highly conductive materials with conjugated  $\pi$  bonds based on intermolecular interactions, using low-molecular-weight chemically adsorbed monomolecular layers (CAMs) with five-membered carbon rings.

We succeeded in synthesizing a molecular wire structure that exhibits conductivity in the

planar (horizontal) direction, induced by a newly established process for forming conjugated  $\pi$  bonds through the electrolytic oxidation and polymerization of appropriate CAMs. What is crucial in molecular electronics is a technique visualizing the surface structure and electrical properties of samples during the direct observation at the nanoscale. In particular, the *in situ* observation of the interface between an electrode and a monomolecule under bias application is extremely important. Conductive atomic force microscopy (C-AFM), a type of scanning probe microscopy (SPM), can be used to simultaneously obtain images of nanoscale shapes and measure the electrical current distribution. Thus, C-AFM is a promising technique for evaluating the electrical properties of monomolecular samples. In this study, the feasibility of C-AFM for the nanoscale evaluation of the electrical properties of monomolecular devices was examined. We demonstrated that the real-time detection and determination of electrical paths is possible using an SPM probe as an electrode. In addition, the properties of CAMs were evaluated by determining the temperature dependence of electrical conductivity (resistivity) of CAMs using a semiconductor probe. The carrier transfer in a PNN (*N*-[11-(trichlorosilyl)undecyl]pyrrole) layer, which is a CAM, was affected by the conduction in molecular chains, between molecular chains, and between fibrils. We succeeded in making the conduction within molecular chains the dominant conduction using a PEN (*N*-{6-[11-(trichlorosilyl)undecanoyl]hexyl}pyrrole) layer obtained by introducing ester groups into the above-mentioned CAM. The temperature dependence of conductivity for the PEN layer with 1.9-fold-longer molecular chains was similar to that for metals.

Meanwhile, metals are expected to show significantly different properties when they are in their nanoparticle form, although they cannot form various structures, in contrast to carbon atoms. Nanoparticles are a collective term for fine particles with a diameter of 100 nm or less. When their size becomes smaller than the wavelength of an electron, properties different from those of the bulk appear. If their diameter is further decreased to 10 nm or less, the ratio of surface to volume becomes significantly high. Namely, surface atoms dominate the properties of

the nanoparticles. However, nanoparticles tend to agglutinate each other to reduce their surface energy and, thus, dispersion of the nanoparticles has been a challenging issue.

To apply nanoparticles in bio-nanotechnology, we propose connecting them with biomaterials. Enzymes, antigens, antibodies, and receptors have the potential to bind with nanoparticles because their diameters are in the range of 2-100 nm, similar to those of nanoparticles. We considered that we could synthesize an array of nanoparticles with a uniform diameter by confining nanoparticles in hollow proteins because the genetic engineering and modification of proteins with a specific anchor group are possible. In addition, proteins do not agglutinate with each other, thus compensating for the above-mentioned disadvantage of nanoparticles and enabling the self-assembly of nanoparticles immobilized on a substrate. We attempted to synthesize two-dimensional arrays by confining nanoparticles in hollow proteins by biomineralization.

The second purpose of this study is to synthesize, evaluate, and practically apply ferritin (a basketlike supermolecular protein existing in living organisms). Ferritin in living organisms generally has a spherical protein outer shell with a diameter of 12 nm and an iron oxide core ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) with a diameter of 7 nm. The dynamics of the formation of two-dimensional arrays of ferritin with proteins in ultrapure water were observed by high-speed AFM. We succeeded in the first ever imaging of a phenomenon in which ferritin supermolecular proteins being in dynamic random motion in a solution form two-dimensional arrays on a substrate surface. After demonstrating the two-dimensional crystallization of ferritin, the application of these crystals to floating gate metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (FGMOSFETs) was examined. In the FGMOSFET structure, a material that can retain charges is embedded in a gate insulator film with a field-effect transistor structure based on a metal – oxide - semiconductor (MOS) capacitor structure as a “floating island”. Concretely, we fabricated a conductive core at low temperature so that the ferritin core could be used as a floating gate, then evaluated and analyzed the conductive core by a Kelvin probe force microscopy (KPFM), a type of SPM. The detailed

KPFM examination of the charge retention properties of a single Fe core particle (diameter, 5 nm) revealed that electrons confined inside the Fe core were reduced at room temperature, enabling us to visualize the potential of confinement effects at a supermolecular level.

The power consumption of electronic devices is approximately proportional to the number of electrons transferred from an electric source to the grounded electrode of a logical operation unit. If nanoparticles are applied to FGMOSFETs or single-electron tunneling (SET), the power consumption can be markedly suppressed. Furthermore, if the resistance of wiring materials can be decreased similarly to that of CAMs, the power consumption can be further suppressed. We believe that self-organized molecular electronic devices will be realized in the near future by designing both molecules and nanoparticles, and precisely forming and controlling the devices using a bottom-up method.

## 論文の内容の要旨

論文題目：原子・分子デバイス構築に向けた微細材料の作製とナノスケール特性  
評価

Production of Fine Materials for Atomic-Molecular Devices  
and Their Nano-scale Characterization

氏名：山本伸一

### 1 研究の背景

原子・分子・超微粒子などの微小要素が自発的に集合し、規則的な配列を形作ることがある。このような自己集積化現象は、微小要素を集積化して材料・デバイスを構築するボトムアップ・ナノテクノロジーの鍵を握る。ボトムアップ方式で自己組織化する単一分子素子は、1974年に提案された分子整流器のアイデアが最初である。これは炭素原子間の結合により単一分子内に電子のドナー部とアクセプタ部を設け、分子内部での整流作用を予測したものである。その後、分子エレクトロニクスという名称とともに種々の分子デバイスの提案が行われた。このように分子エレクトロニクスは、アイデア自体は20年以上も前に登場しているにも関わらず、未だに実現には至っていない。特に少数分子系の電気的性質の理解という観点から述べると、これまで少数分子系へのアクセス手段が確立されていなかったため、その電気特性の評価が極めて困難であった。しかし、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy: SPM)の登場により状況は一変し、単一分子の電気特性に関する実験的・理論的考察が盛んに行われるようになってきた。

一方、バイオテクノロジー分野における研究も、今日非常にめざましい発展を遂げつつある。この分野ではベースとなるサイズの単位はナノメートルまたは、原子・分子単位であり、評価には上記同様 SPM が必要となる。また、この分野においてもボトムアップ方式が可能であるが、その理由は「DNA」が持つ「設計図」にある。その設計図によって、環境の制御と元素の供給による分子レベルでの生成物(アミノ酸残基)の制御が可能となる。そのさまざまなアミノ酸残基から

なるすべてのタンパク質は、自己集合能によってサイズ分散のない「ナノブロック」が形成できる。そこでこの自己集合能によってボトムアップ形成されたナノブロックを利用し、従来の半導体加工技術との融合を図ることで電子デバイス作製の更なる微細化に向けた、新しいプロセス技術と評価方法を提案する。

自己集積化／自己組織化は近年注目されている現象である。自己集積化／自己組織化で形成されるナノデバイスは、分子配向と配列が高度に規則的な構造に自発的に形成されることが特徴である。本研究では自己集積化／自己組織化を利用した材料プロセスのひとつである、自己集積化／自己組織化による単分子層膜や超分子膜の形成技術の確立とその評価を行うものである。

## 2 研究の目的

### 2.1 化学吸着単分子膜

化学吸着単分子膜（Chemical Adsorbed Monomolecular Layers: CAMs）は有機分子の固定化技術の有力な一手段であり、作製法の簡便さと分子と基板間に存在する化学結合のために膜の熱的安定性も高く、ナノスケールの分子素子作製の重要な要素技術の一つと考えられる。また CAMs の魅力は基本的に自己集合プロセスであり、自発的な微細パターン形成が得意である。特に超微小電子回路になると既存のリソグラフィテクニックが使えなくなるため、ボトムアップの自己組織化法を基本とし、かつ緻密で高度なパターン形成が重要になる。また CAMs は SPM での配列観察が比較的容易であり、SPM 技術の発達により単一分子や CAMs の局所的物性（特に電気特性）を測ることも難しいことではなくなった。このことを利用すれば、単一分子素子の概念を確認でき、今後のナノスケールの実用的な分子素子構成への知見を得られるものと期待できる。図1で示したポリマーを用いた電子デバイスは、すでに電気特性が頻繁に計測され多くの報告がある。

本研究では図2で示したように単分子膜を用いた電子デバイスを作製し、電気特性を評価した。得られた結果から導電率が非常に高く、金属と同様に低抵抗であることがわかった。

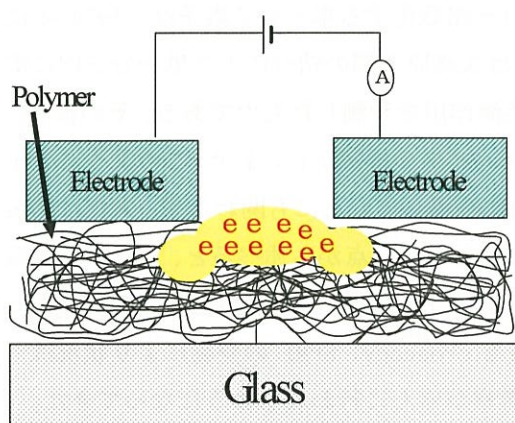


図1 ポリマーを用いた電子デバイス構造

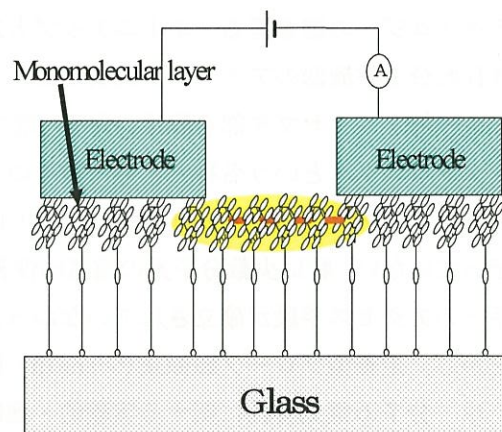


図2 単分子膜を用いた電子デバイス構造

### 2.2 フェリチンタンパク質超分子

フェリチンタンパク質超分子について述べる。これはボトムアップ手法によるプロセス技術の確立を目指したものであり、フェリチン（生体内に存在する籠状タンパク質超分子をナノブロッ



ク)を選択した。図3にフェリチンタンパクの模式図を示す。通常、生体内のフェリチンは直径12 nmの球状のタンパク質外殻をもっており、内側に7 nmの酸化鉄コア( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )を保持している。外郭のタンパク質部分は1本のポリペプチド鎖から形成される2種類のサブユニット(L-サブユニットとH-サブユニットで構成)が合計24個集合することで形成されており、その割合はさまざまである。通常のタンパク質に比べて高い熱安定性とpH安定性を示す。また特にコアを持たないフェリチンはアポフェリチンと呼ばれている。本来、フェリチンは生体内で鉄イオン量を調整する働きをする。つまり、まわりの環境に応じて鉄イオンの供給と吸収が可能となる。鉄イオンの吸収はH-サブユニットだけが持つ酸化活性部位によって行われ、その結果タンパク質球殻内に酸化鉄結晶を形成する。

一方、L-サブユニットにはカドミウム結合部位といわれる箇所が存在する。これはフェリチン-フェリチン間でカドミウムを塩橋とした結合を結ぶことを可能にする部位である。従って、カドミウム結合部位を利用することでフェリチンタンパク質結晶を作製することも可能である。DNAという設計図を用いることで同一のタンパク質を無数に生成できるが、現在ではDNAの解読・操作(置換)技術の発展により自然界には存在しない人工のタンパク質構造を生成することが可能である。このDNAの置換、いわゆる遺伝子操作技術により特定の構造に再編成されたフェリチンを特にリコンビナントフェリチンと呼ぶ。自然界のフェリチンコアは酸化鉄で構成されるが、このフェリチンコアは人為的に抽出・内包することも可能である。現在ではFe・Co・Ni・Inなどの酸化物の内包が可能である。

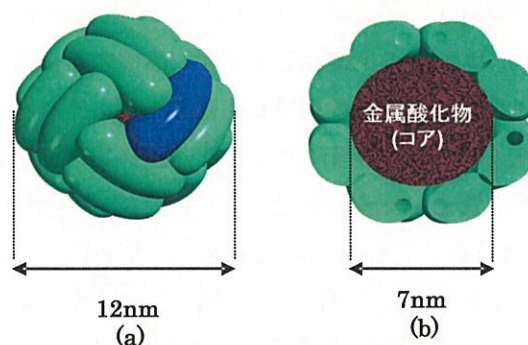


図3 フェリチン分子の構造

バイオミネラリゼーション技術を用いることでコアの種類やサイズを変えることが可能であり、自己整合能を用いて、稠密な結晶構造を作ることが可能となる。また、タンパク質の表面および基板表面を化学修飾することで任意の位置に配置することも出来る。

また、堆積が室温で行われることも理想的である。このドットの材質を任意に選択でき、且つ任意の領域に選択的配置が可能であれば、その材質の仕事関数、あるいはバンドギャップの差異を利用した多値メモリデバイス構造の作製も可能になる。上記したようにバイオテクノロジーが電子デバイスに応用できることを実証することを目的とした。その実証例としてフェリチンコアを耐熱性のない有機電子デバイスに応用するために、導電性コアを低温で作製することを目指し、フェリチンコアの電気的特性をKPFM(Kelvin Probe Force Microscopy)を用いて評価した。

### 3. 本論文の構成

本論文は次の 5 章により構成される。第 1 章では序論として、本研究を始めるに当たっての研究背景である ULSI などの集積度の変遷やナノメートルレベルの計測・評価手法における電気特性評価手法の確立の意義を述べ、本論文の目的及び構成について記述した。

第 2 章では、評価に用いた走査プローブ顕微鏡 (SPM) の動作及び本研究において用いた SPM の装置構成についての説明を行う。その中でも原子間力顕微鏡 (AFM) を用いたナノメートル計測・評価方法、特に AFM を用いたナノメートルレベルの導電計測、AFM を用いた電位計測 (KPFM) について述べる。

第 3 章では測定試料として用いた、化学吸着単分子膜 (CAMs) の特徴や作製、及び現在提唱されている動作機構のモデルについて説明する。膜厚 2 nm 以下の単分子をガラス基板上に成膜する手法の開発を行ったことについての実験結果を紹介する。自己組織化の 1 種である CAMs は、密着性や機械的強度が十分にある。また、実用に耐えうる薄膜材料である。CAMs を用いることで、グレインの粒界が無い単結晶ライクな薄膜の作製が可能であることがわかった。電解酸化重合工程を確立させることで、CAMs 表面に流れる導電率が金属に非常に近い高導電特性を得ることに世界で始めて成功した。また AFM を用いて導電計測することで、本導電パスを可視化することに成功した。重合後に金属特性を得ることがわかった。

第 4 章ではフェリチンたんぱく質超分子の作製を行った。ここで扱ったフェリチン分子 (直径 12 nm) の中でも Fe をシリコン基板に塗布・成膜するための最適条件を見出した。次にフェリチンが持つタンパク質を  $\text{UV}/\text{O}_3$  (UV オゾン) を用いて除去することで、Fe 粒子を基板上に配列させることに成功した。また、塩などの不純物を用いず、直接吸着法について取り組んだ結果について述べる。同時に選択的吸着に対する検討結果も議論した。デバイス構造には不要となるタンパク質部分の選択的除去を UV オゾン処理によって行い、タンパク質特有の結合の除去を確認し、基板上に残留するタンパク質由来元素の有無を評価した結果について記述した。たんぱく質内に自己集積した Fe, Co, Ni 酸化物コアを基板上に 2 次元配列させる際、密度制御が可能であることがわかった。実デバイスへの応用を考慮し、光電子分光装置 (XPS) 内の室温環境で、低エネルギーでの不活性ガスのイオン照射による還元を行った結果についても議論する。また、サイズの大きさにばらつきがないため、均一にしかも高速還元が可能であることがわかった。また還元前後のフェリチン鉄粒子の KPFM 電位特性評価・XPS による構造変化の評価についての検討も行った。この 2 つの評価手法からフェリチンコアの電位特性の変化が、XPS の評価結果と一致した。タンパク質の動的振る舞いの直接観察は不可能とされていたが、光学検出方式高速 AFM を用いることで液中をダイナミックに動くフェリチンタンパク質超分子を映像として見ることに世界で初めて成功した。未知であったフェリチン超分子の基板に吸着する振舞いも観察された。

第 5 章では、各章ごとに得られた結論をまとめて総括とし、将来の展望を述べる。原子・分子・超微粒子などの微小要素を規則的に配列させるための自己集積化／自己組織化というアプローチは、ボトムアップ・ナノテクノロジーを代表するプロセスとして、今後ますますその重要性を増していくものと考えている。



# 目次

## 第1章 序論

1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	5
1.2.1 化学吸着単分子膜	5
1.2.2 フェリチンタンパク質超分子	11
1.3 本論文の構成	18

## 第2章 走査プローブ顕微鏡 (SPM) を用いたナノスケール測定・評価方法

2.1 緒言	23
2.2 プローブ顕微鏡技術	23
2.3 走査プローブ顕微鏡技術の概要	24
2.3.1 プローブ作製	28
2.3.2 プローブ駆動	31
2.4 原子間力顕微鏡	31
2.4.1 STM と AFM	31
2.5 AFM の動作原理と装置構成	34
2.6 AFM の動作モード	38
2.7 DFM における相互作用力の検出方法	42
2.8 KFM の動作原理と装置構成	46
2.8.1 KFM のセットアップ	47
2.8.2 slope 検出法における KFM セットアップ	47
2.9 プローブ陽極酸化法	50
2.10 導電性 AFM 操作	53

## 第3章 化学吸着単分子膜の作製と特性評価

3.1 緒言	57
--------	----

3.2	自己組織化	58
3.2.1	ナノテクノロジーを拓く材料技術	59
3.2.2	LB膜の特徴	62
3.3	単分子膜の電気物性	65
3.3.1	はじめに	65
3.4	化学吸着単分子膜	67
3.4.1	まえがき	67
3.4.2	基板処理	68
3.4.2.1	試料作製用基板	68
3.4.2.2	化学吸着単分子膜と製造工程	69
3.4.2.3	試料の透過率測定	75
3.4.3	電解酸化重合	77
3.4.4	導電性 AFM を用いた導電率の計算結果	84
3.4.5	ピロールメッキ	91
3.4.6	導電性 AFM を用いた可視化	95
3.4.7	導電パスの距離依存性	98
3.4.8	半導体プローブを用いた PNN の I-V 特性	103
3.4.9	PNN 膜に流れる電流の温度依存性	107
3.4.10	エステル基の導入	111
3.4.11	PEN の導電性パスの可視化	111
3.4.12	半導体プローブを用いた PEN の I-V 特性	118
3.4.13	PEN 単分子膜の抵抗値の温度依存性	122
3.4.14	化学吸着単分子膜のキャリア移動過程	123
3.5	結論	130
第4章 フェリチンたんぱく質超分子の作製と特性評価		
4.1	緒言	135

4.1.1	研究目的	137
4.2	タンパク質超分子・フェリチン粒子	138
4.3	Fe 内包フェリチン作製とシリコン基板への直接吸着	144
4.3.1	はじめに	144
4.3.2	アポフェリチンへのコア導入と精製	144
4.3.3	コア導入	145
4.3.4	Fe 内包フェリチンのシリコン基板上への直接吸着	146
4.3.5	実験方法	146
4.3.6	直接吸着法	147
4.3.6.1	直接吸着法の手順	147
4.3.6.2	遠心分離ドライ法による直接吸着	147
4.3.6.3	高分解能走査電子顕微鏡 (HR-SEM) による観察	150
4.3.6.4	表面改質による吸着量変化	152
4.3.6.5	タンパク質の選択的除去	154
4.3.6.6	UV オゾン処理による外殻タンパクの除去	154
4.3.6.7	HR-SEM による評価	154
4.3.6.8	XPS/SIMS による評価	160
4.4	フェリチンコアの還元	165
4.5	真空環境の雰囲気でのアルゴンイオン照射	166
4.6	還元されたフェリチン粒子の TEM 評価	176
4.7	希ガス中蒸着法で得られる微粒子との比較	183
4.7.1	希ガス中蒸着法により作られた Fe 微粒子の構造と形態	184
4.8	原子間力顕微鏡を用いた Fe コアおよび $\text{Fe}_2\text{O}_3$ コアの評価	189
4.8.1	緒言	189
4.8.2	コアの粒径分布	189
4.8.3	AFM を用いたコアの粒径計測	191
4.8.4	KPFM を用いたコアの電位計測	193

4.8.5 エネルギーダイアグラム	194
4.8.6 還元後の Fe コアの大気暴露	203
4.8.7 KPFM を用いた Fe コアの電位特性	207
4.8.7.1 はじめに	207
4.8.7.2 KPFM を用いた電荷注入および保持性能の評価手法	207
4.8.8 高速 AFM を用いたフェリチン粒子	217
4.8.9 高速 AFM による動態イメージング	218
4.9 結論	230

## 第5章 結論

5.1 本研究の総括	235
謝辞	241
本研究に関する研究業績	244
本研究の発表論文目録	244
国際会議発表目録	247
国内講演会発表目録	254

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

1949年、ショックレーらによって接合型トランジスタが発明されて以来、1960年代には集積回路が登場し、1970年代にはIntel社によってLSI (Large Scale Integration) に発展した。半導体を基盤とするエレクトロニクスはトランジスタの発見以来、IC、LSI、超LSIへとシリコンの微細化、集積化と共に発展してきた。さらに、1980年代、LSIからVLSI (Very LSI) に移行した。図1.1に半導体チップの集積度の変遷を示す。1970年代にスタートした半導体メモリの記憶容量は20世紀末には256Mに到達し、1Gや4Gも視野に入った。こうした急速な高集積化の実現は、素子の最小加工寸法をほぼ3年ごとに約70%に圧縮し、1チップ上のトランジスタ数を約4倍に引き上げる微細加工技術の進展が理由である。この30年の間に寸法は約50分の1、集積度は約10万倍に達することで、まさしくムーアの法則に従ったことになる。すなわち20世紀後半は、半導体産業に始まったマイクロ化とそれを利用した大量生産とコストダウンの時代であったといえる。21世紀初頭は、20世紀後半に始まった産業機器・デバイス・材料のマイクロ化がさらに進行し、産業全般がナノテクノロジーの時代に到達すると予想される。しかし、単純な寸法縮小による素子性能の向上はいつまでも続くものではない。日米欧台韓の5カ国の国際協力で作製した半導体デバイスの最新半導体ロードマップ[1]では、2001年に半導体メモリの加工線幅(テクノロジーノード)が130nmであったものが、2016年には20nm、2019年には14nmになると予測している。昨今においても電子デバイスへの超高速化・超低消費電力化・超高集積化への要求は、ますます強まってきている。

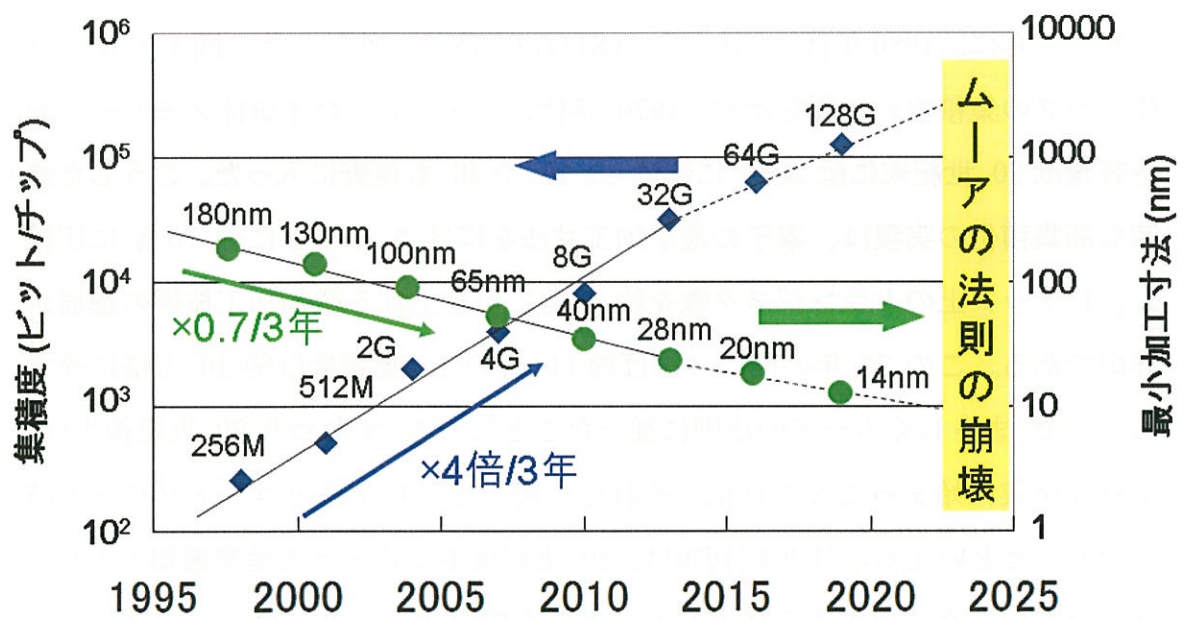


図 1-1 半導体チップの集積度の変遷

しかし、これまで通りの微細化では対応できない「極限状態」が、少なくとも7年後の2020年までに確実に到来する。微細化・高性能化を阻む要因としては、

#### 1. 加工技術の限界

微細加工技術など製造技術が限界に達し、ICが作れなくなること

#### 2. 物理的限界

材料特性がデバイスの微細化に対処できなくなり、これまで問題とならなかったような量子現象が発現し、デバイスが正常に動作しなくなることが上げられる。これらの要因のうち加工技術の限界が主要因であると考えられている。

これまで電子デバイスの微細化に貢献してきたのはフォトリソグラフィ技術であり、この技術を用いた微細化は半導体微細加工技術に置き換わる工程といってもよい。フォトリソグラフィによる回路の最小パターンサイズは、工程で用いられる光の波長とレジストの解像度によって決定される。パターンサイズが波長サイズになってくると、露光はマスクによる光の回折により光学像のゆがみが生じる。このため露光光源の波長をさらに短くし、レジストも短波長光で高解像度パターンを形成することが必要となる。しかし、フォトリソグラフィを用いた半導体加工技術は光の波長の制限によって加工限界に達することが容易に推測される。すなわち図1-1に示したムーアの法則も次第に困難になってくる。

近年、このような状況をうけて、様々な分野でフォトリソグラフィ技術に変わる新しい半導体微細加工技術の研究が行われている。たとえば、電子ビームリソグラフィやX線リソグラフィである。これらはナノメートルオーダーでのパターンを加工する能力を有し、微細加工の現状を打破することが期待されている。しかしこれらの手法は高価な装置を必要とすることや大面積化に対応することが困難であり、特にコストやスループットの点で課題が山積されている。これらの手法は作製するターゲットの大きさより、大きなサンプルを加

工するという方式を考えると、従来からの微細加工(トップダウン方式)であることに変わりはない。

従って、21 世紀前半には、光露光や電子ビーム露光によりマクロな材料を加工してミクロなデバイスを作る微細加工(トップダウン方式) から、個々の原子や分子を動かしてミクロな新材料や新デバイスを組み立てる微細組立(ボトムアップ方式) への技術的転換が必要不可欠となる。このような状況の中で、単一あるいは少数の分子集合体を機能素単位として動作させる分子ナノエレクトロニクスは、次世代エレクトロニクスの候補の一つとして、近年大いに注目を集めている。その中でもこれらの要求を満足する可能性のあるものに単一分子素子を用いたナノスケール超微細電子デバイスがある。

単一分子素子に関する報告例は、1974 年に Aviram らにより提案された分子整流器のアイデア[2]が最初である。これは炭素原子間の結合により単一分子内に電子のドナー部とアクセプタ部を設け、分子内部での整流作用を予測したものである。その後、Carter らにより分子エレクトロニクスという名称とともに種々の分子デバイスの提案が行われた[3]。このように分子エレクトロニクスは、アイデア自体は 20 年以上も前に登場しているにも関わらず、未だに実現には至っていない。特に少数分子系の電氣的性質の理解という観点から述べると、これまで少数分子系へのアクセス手段が確立されていなかったため、その電気特性の評価が極めて困難であった。しかし、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy: SPM) の登場により状況は一変し、例えばカーボンナノチューブ(CNT)のようなナノメートルサイズの物質の電気特性を測定することも可能となり、さらには、単一分子の電気特性に関する実験的・理論的考察が盛んに行われるようになってきた。

一方、バイオテクノロジー分野における研究は、今日非常にめざましい発展を遂げつつある。この分野ではベースとなるサイズの単位はナノメートルまたは、原子・分子単位の話である。この分野においては小さいものを積み上げて大きなものを作製するというボトムアップ方式を可能にしているのが「DNA」と



いう「設計図」である。その設計図によって、環境の制御と元素の供給による分子レベルでの生成物(アミノ酸残基)の制御が可能となる。そのさまざまなアミノ酸残基からなるすべてのタンパク質は、自己集合能によってサイズ分散のない「ナノブロック」を形成することができる。そこで、この自己集合能によってボトムアップ形成されたナノブロックを利用し、従来の半導体加工技術との融合を図ることで電子デバイス作製の更なる微細化に向けた、新しいプロセス技術を提案する[4-7]。

また、原子・分子・超微粒子などの微小要素が自発的に集合し、規則的な配列を形作ることがある。このような自己集積化現象は、微小要素を集積化して材料・デバイスを構築するボトムアップ・ナノテクノロジーの鍵を握る。自己集積化を利用した材料プロセスのひとつに、有機分子の自己集積化による単層膜／多層膜形成がある。

## 1.2 研究の目的

### 1.2.1 化学吸着単分子膜 (CAMs:Chemically Adsorbed Monomolecular Layer)

ここ数年、分子エレクトロニクスについて非常に高い関心が集まっている。80年代初頭に提唱された単一分子素子の概念が分子エレクトロニクスの流れの一つになっているといっても過言ではない。しかし単一分子レベルやそれに近いナノスケールレベルでの分子素子を本当により身近なものにするためには、まだ基礎科学的な観点からじっくりと調べなければいけないことが多い。そのためには分子薄膜作製技術の開発や改良が必須である。自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer SAM) [8]は有機分子の固定化の技術の有力な一手段であり、作製法の簡便さと分子と基板間に存在する化学結合のために膜の熱的安定性も高く、ナノスケールの分子素子作製の重要な要素技術の一つと考え

られる。また SAM の魅力は基本的に自己集合プロセスであり、自発的な微細パターン形成が得意であるところである。特に超微小電子回路になると既存のリソグラフィテクニックが使えなくなるので、ボトムアップの自己組織化法を基本とし、かつ緻密で高度なパターン形成が重要になる。またアルカンチオールなどの SAM は走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscopy) での配列観察が比較的容易であり、SPM 技術の発達により単一分子や SAM の局所的物性 (特に電気特性) を測ることもそれほど難しいことはなくなった。このことを利用すれば、単一分子素子の概念を確認でき、かつ、今後のナノスケールの実用的な分子素子構成への知見を得られるものと期待できる。既に内外からこのような素子動作の実証結果が報告されている。その発表内容も非常にインパクトのあるものが多く、単一分子スイッチ[9]や単分子膜のメモリー[10]まで報告されてきた。

本研究では特に単一分子素子への挑戦を目指した化学吸着単分子膜 (Chemical Adsorbed Monomolecular Layer: CAMs) のナノスケール構造形成や電気伝導性測定、単一分子素子についての詳細を調べる。これまでに報告されている単一/少数分子系の電気特性の評価手法は大きく分けて2つに大別できる。一方は、ナノスケールギャップを持つ電極に分子を挟んで計測する手法であり、他方は一方の電極として SPM の探針を電極に用いる方法である。前者は Au 薄膜などの下部電極上に成長したラングミュア-ブロッジェット (LB) 膜や自己組織化単分子膜 (Self-assembled monolayer: SAM) 上に小面積の電極を蒸着する方法 (サンドイッチ型電極) [11-13] とナノファブリケーション技術を駆使してナノギャップ電極[14-17]を作製する方法に分けられる。後者は LB 膜や SAM 膜へ SPM 探針をアプローチさせ、探針-基板間の電気特性を測定するというものである。

ナノファブリケーション技術としては、break-junction method [14]の他、SPM ナノリソグラフィー[15]や電界メッキ[16]、過電流による切断[17] などが報告されている。しかし、いずれの手法も膜厚方向の導電性についての議論がある。特に単分子膜表面の横方向に流れる導電性について議論されている報告

がないのが現状であるため、その測定手法として確立したものがない。

サンドイッチ型電極を用いる手法では、(例えば、上部電極と下部電極に同じ金属種を用いた場合では、その作製方法や作製環境が異なるため、上部電極と分子との界面状態と、下部電極と分子との界面状態を同一と見なすことが困難な問題点がある。

その点、SPM 探針を電極に用いる手法では、特に薄膜の表面(横)方向に電気伝導性がある場合、測定で得られた電気特性がどのような伝導パスによるものなのかを特定することができる[18]。また実際のデバイス構造を考えた場合、電気特性の評価対象として意味を持つのは、図 1-2, 図 1-3 に示すように

- ・絶縁固体表面に配置されている
- ・情報を入出力するための電極と接続されている
- ・表面の横方向に電流が流れる

構造であり、ナノギャップ電極を作製する手間は省ける。図 1.2 に示したようにポリマーを活性層に用いた場合、導電層内の構造が絡みあい電子の移動度が遅くなる場合が少なくない。しかし図 1-3 の場合のように単分子膜を導電層にすると $\pi$ 電子共役結合を用いることで高移動度を得る可能性がある。

SAMs の 1 種である CAMs は、膜厚が 1 ナノメートル程度の有機超薄膜で、形成時に吸着剤分子自身が基材表面に自己集合している。中でも、CAMs は、吸着剤が基材表面と化学結合(共有結合)を形成するため、被膜の耐久性にひじょうに優れている。CAMs の構成原料である反応活性分子の溶液中に基板を浸漬すると、基板表面に到達した分子は基板と化学反応することで、表面に吸着する。基板と分子との反応が、吸着の必要条件であるため、反応性官能基が基板表面を向いた方向で吸着し、時間が経過するにつれて吸着分子数は増加する。自己集積化する分子の多くは、長鎖アルキル基やベンゼン核を有している。隣接する吸着分子間には、アルキル基同士にはファンデアワールス力や疎水性相互作用が働く。またベンゼン核同士には $\pi$ 電子相互作用が働くことが知られている。その結果、吸着分子が集合した方が熱力学的に安定になるため、分子が密に集

積化した CAM s が形成される。単分子膜が形成されると、基板の表面は隙間なく有機分子で覆われることになり、基板上の反応サイトはすべて覆い隠されることになる。つまりそれ以上反応が進まず、吸着分子の数は増加することなく膜の成長が停まることになる。つまり自動停止型のプロセスである。さらに、膜厚が通常1ナノメートルオーダー程度であるため、基材の風合いや、色調を損なうこともない特色がある。膜厚数ナノメートルという分子レベルの超薄膜を形成するのに、精密な時間管理による膜厚制御を必要としない。このような特徴より、幅広い分野で利用できるため、現在ではその特性を利用して多くの製品に使用されつつある。

以上のことを踏まえ、本研究では SPM を用いて、CAM s の微視的電気特性評価することで分子ナノデバイスの構築において最重要課題となる電極/単分子系/電極という基本システムの作製・評価技術の確立を目的とした研究を行った。この電極/単分子系/電極という基本システムの構築・評価のためには以下の課題を解決しなければならない。

#### A. 制御性の良い単分子作製手法の開発

これまで実際に単分子系への電氣的アプローチを行うためには、電極間隔はナノスケールまで小さくする必要があった。さらに、次段階の応用としてデバイスの集積化まで考慮した場合、ナノギャップ作製の制御性・再現性に加えて配置場所の制御性や複数個のナノギャップの連続作製も要求される。しかし今回の手法ではミリメートルオーダーと比較的大きな電極間隔を用いることが出来る。

#### B. 原子レベルで平坦な基板

基板表面の平均ラフネスは、5 nm 以下と小さいものを用いた。また、電極との接触界面はデバイスの電気特性に大きく影響することが考えられるため、注意して作製した。

#### C. ギャップ内のナノスケール電気特性評価手法の探索

分子ナノデバイスの研究において最も必要とされるのは、試料をナノスケール

ルで直接観察しながら、電気特性の測定が行えることである。特にバイアス印加状態での電極と単分子との接触界面における局所効果を直接観察することは極めて重要である。これに対し SPM の一種である C-AFM 顕微鏡 (Conductive Atomic Force Microscopy: C-AFM) はナノスケールで形状像と電流分布の同時測定が可能であることから、単分子系の電気特性評価手法として大いに期待できる。ただし、C-AFM はこれまでほとんど無機デバイスの評価にしか適用されてこなかった。そこで、まずミリメートルオーダーの間隙をもった電極を用いて電極-単分子-電極構造を作製し、この測定系に対して C-AFM 測定を行うことで、単分子デバイスのナノスケール電気特性評価の有用性を検討することとした。また半導体プローバ装置を用いて、単分子系の導電率(抵抗率)の温度依存性を調べることで、単分子膜の特性を把握することとした。

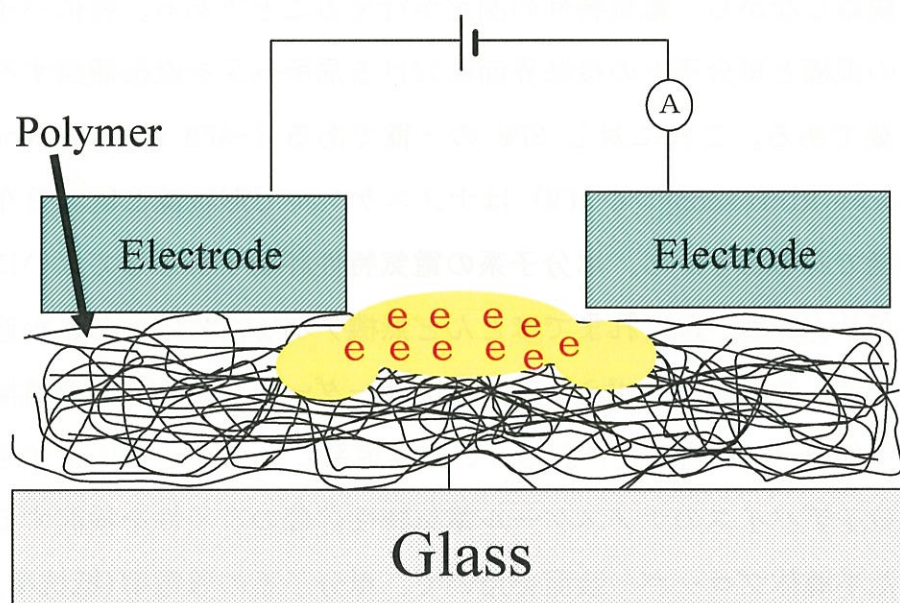


図 1-2 ポリマーを導電層にした電子デバイス構造

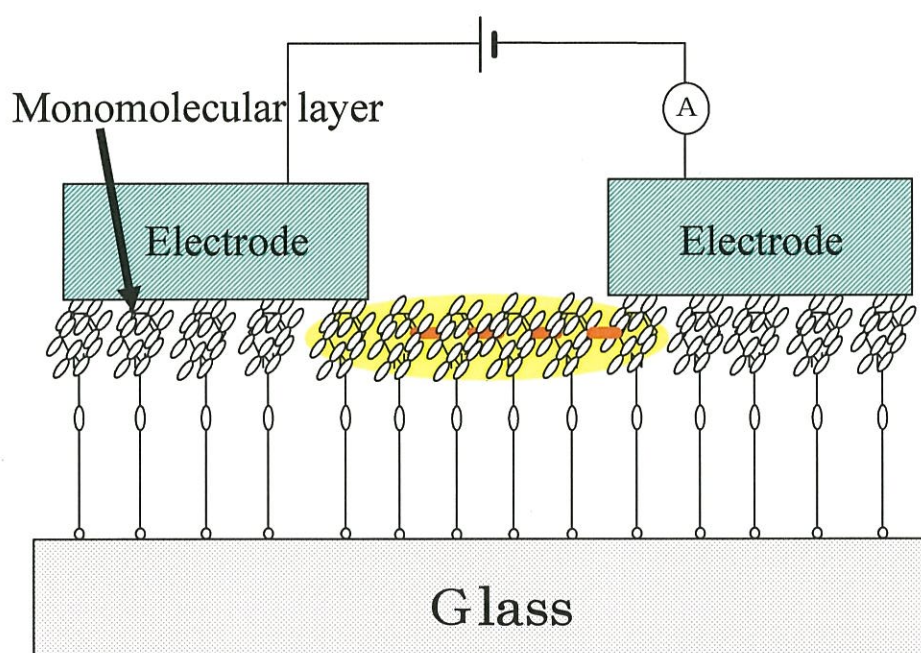


図 1-3 単分子膜を導電層にした電子デバイス構造

## 1.2.2 フェリチンタンパク質超分子

次にフェリチンたんぱく質超分子について述べる。これはボトムアップ手法によるプロセス技術の確立を目指したものであり、フェリチン(生体内に存在する籠状タンパク質超分子をナノブロック)を選択した。図 1-4 にフェリチンタンパクの模式図を示す。通常、生体内のフェリチンは直径 12nm の球状のタンパク質外殻をもっており、内側に 7 nm の酸化鉄コア ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) を保持している [19-24]。外郭のタンパク質部分は 1 本のポリペプチド鎖から形成される 2 種類のサブユニット (L-サブユニットと H-サブユニットで構成) が合計 24 個集合することで形成されており、その割合はさまざまである [25]。通常のタンパク質に比べて高い熱安定性と pH 安定性を示す。また特にコアを持たないフェリチンはアポフェリチンと呼ばれている。本来、フェリチンは生体内で鉄イオン量を調整する働きをする。つまり、まわりの環境に応じて鉄イオンの供給と吸収が可能となる。鉄イオンの吸収は H-サブユニットだけが持つ酸化活性部位によって行われ、その結果タンパク質球殻内に酸化鉄結晶を形成する。

一方、L-サブユニットにはカドミウム結合部位といわれる箇所が存在する。これはフェリチン-フェリチン間でカドミウムを塩橋とした結合を結ぶことを可能にする部位である。従って、カドミウム結合部位を利用することでフェリチンタンパク質結晶を作製することも可能である。ここでは、本研究で用いたフェリチンタンパク質について説明する。すでに述べたように DNA という設計図を用いることで同一のタンパク質を無数に生成できる。しかし、現在では DNA の解読・操作(置換)技術の発展により自然界には存在しない人工のタンパク質構造を生成することが可能である。この DNA の置換、いわゆる遺伝子操作技術により特定の構造に再編成されたフェリチンをリコンビナントフェリチンと呼ぶ [26]。

また自然界のフェリチンコアは酸化鉄で構成されることを述べたが、このフェリチンコアは人為的に抽出・内包することも可能である。現在ではコバルト・ニッケル・インジウムなどの酸化物の内包が可能になっている。さらにカドミ

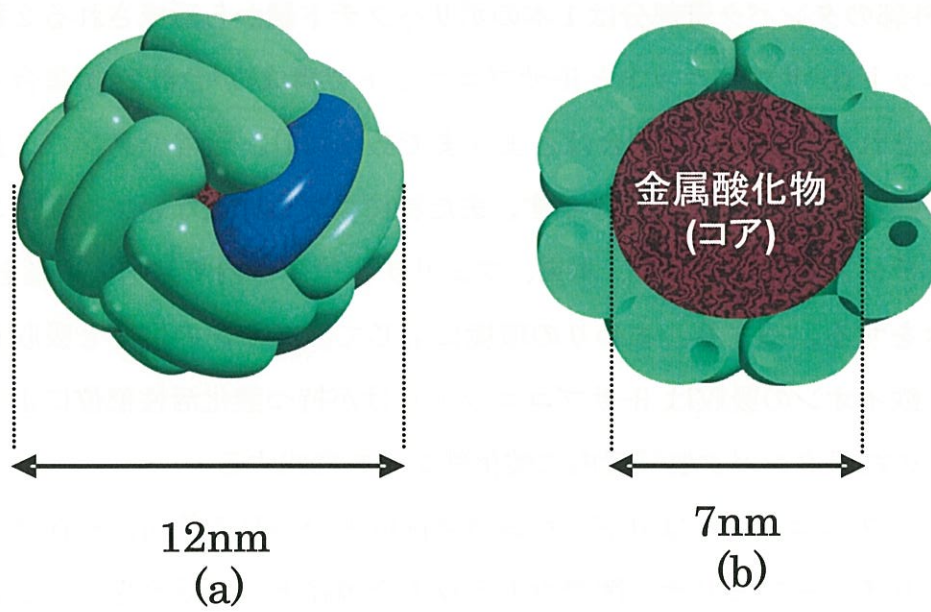


図 1-4 フェリチン分子の構造



ウムセレンなどの化合物の内包も研究されている[27-32]。本研究においてはFeをフェリチンコアとして用いた。これは本プロセスでのフェリチンを用いる場合、現段階ではもっともコア形成率が高く、その手法が簡便なためである。よって本研究ではフェリチンタンパク質内の酸化鉄コア(以下、フェリチン  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア)のナノドットの評価を試みた。

フェリチンコアを応用する電子デバイスとして、例えば、フローティングゲート型 MOS FET(Floating Gate Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor:以下 FGMOSFET)が考えられる。現在、FGMOSFET として広く採用されているプレートタイプとドットタイプの2種類の FGMOSFET の模式図を図 1-5 に示す。この電子デバイスは、MOS キャパシタ構造を基幹とした電界効果トランジスタ構造のゲート絶縁膜中に「浮き島」のように電荷保持が可能な物質を埋め込んだ構造を持っている。この浮き島をフローティングゲートとよぶ。このフローティングゲート中の電荷保持の有無がトランジスタの閾値電圧を変化させ、その結果メモリー効果を生む。従ってその電荷保持能力がデバイス性能を決定する大きな要因の一つになっている。このデバイスの特筆すべきもう一つの点はトンネル酸化膜とよばれる絶縁膜 3 nm の厚さがフローティングゲート直下に存在することである。このトンネル酸化膜を電荷が往来することでフローティングゲートー基板間の電荷の受け渡しが可能となる。またフローティングゲートの形状は大きく分類して 2 種類ある。一つは一枚板構造のプレートタイプ、もう一つは複数球状構造のドットタイプである。前者は構造的に比較的簡便で現在でも利用されている EEPROM (Electrical Erasable Programmable Read Only Memory) である。しかし、書き込み・消去時の電荷通路が常に同じ領域であることから、トンネル酸化膜の劣化が重要な課題である。一方、ドットタイプ構造は、その領域が分散されることで劣化を比較的少なくすることが可能である。さらにトンネル酸化膜が一部破壊されても電荷保持領域が各ドットで隔離されており、メモリー効果が失われないことが前者と比べて大きなメリットとなる。その結果、ゲート絶縁膜を薄くすることが可能となる。

ここでフローティングドットの材料に着目すると、そのほとんどがシリコンを用いたものである[33]。これは現行の半導体プロセスとの互換性やドットのまわりの材質(主に二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$ )との整合性を考慮したもので、その他の材質を用いた研究は比較的少ない(ただしフローティングドット以外の量子ドットとしては、その他の材料研究が盛んに行われている)[34]。しかし、シリコンドットを用いた手法には、ドットの大きさの分散が大きい・密度の制御が難しく、また位置制御が困難であるなど、さまざまな課題を有している。また、低圧化学気相堆積法(LPCVD)を用いた堆積では  $500^\circ\text{C}$  以上の高温が必要である点も問題である。

しかし、本研究で提案するプロセスの具体的な方法は、後に詳しく述べるが、これらの問題をすべて解決する可能性を有している。バイオミネラライゼーション技術を用いることでコアの種類を変えることが可能であり、自己整合能を用いて、稠密な結晶構造を作ることが可能となる。また、タンパク質の表面および基板表面を化学修飾することで任意の位置に配置することが出来る。また、堆積が室温で行われることも理想的である。このドットの材質を任意に、選択でき、且つ任意の領域に選択的配置が可能であれば、その材質の仕事関数、あるいはバンドギャップの差異を利用した多値メモリデバイス構造の作製も可能になる。

本論文では、バイオテクノロジーが電子デバイスに応用できることを実証することを目的とし、その実証例としてフェリチンコアをフローティングゲートに利用するための導電性コアを作製し、AFMを用いてその電気的特性を得ることに挑戦した。しかしその目標実現には、プロセス上の要素技術として主に以下の4つの点が想定された。

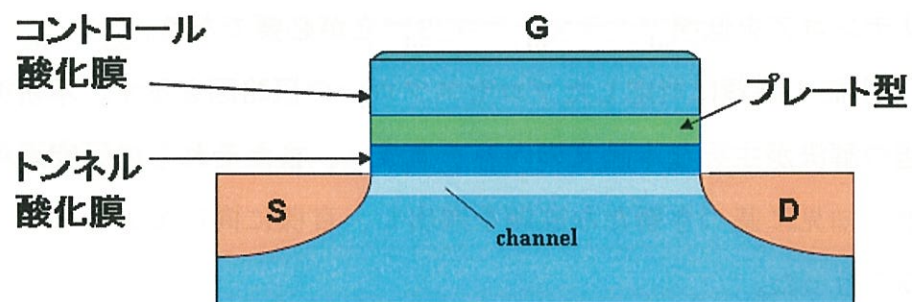
1. フェリチンはタンパク質であるため保存は溶液中に分散した状態でなければならない。そのため溶液中に分散したフェリチンを基板上に2次元配列させる手法の確立が必要である。
2. フェリチンコアをフローティングゲート(ドット)として用いるにはタンパ

ク質部分が不要なためタンパク質を選択的に除去する手法の確立が必要である。

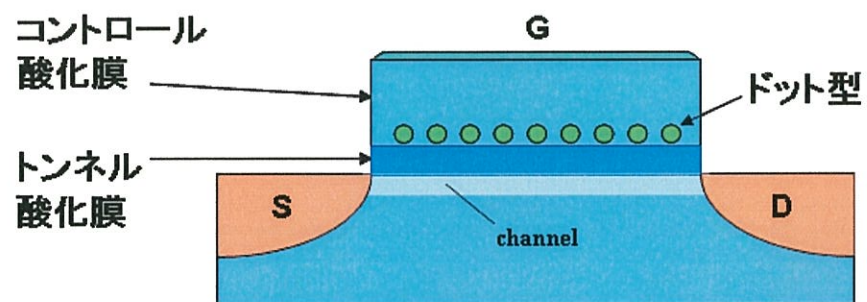
3. 本研究で用いたフェリチンコアは最も効率よく得ることの可能な酸化鉄を用いたため、還元による導電性化の手法の確立が必要である。

4. 有機トランジスタへの応用を考え、また基板の種類や堆積する材料等の構造上、フェリチンコアを低温で還元する手法の確立が必要である。

図 1-6 に上記の課題に対応したプロセスフローの概略図を示す。本研究はこれらの課題の解決が主要な本論文の内容を構成し、またそれらの研究過程で得られた結果や知見に基づき新たな課題を選出し、目標に向けての系統的な実験の取り組みを行った。



(a) プレート型 FGMOSFET



(b) ドット型 FGMOSFET

図 1-5 2 種類の FGMOSFET の模式図

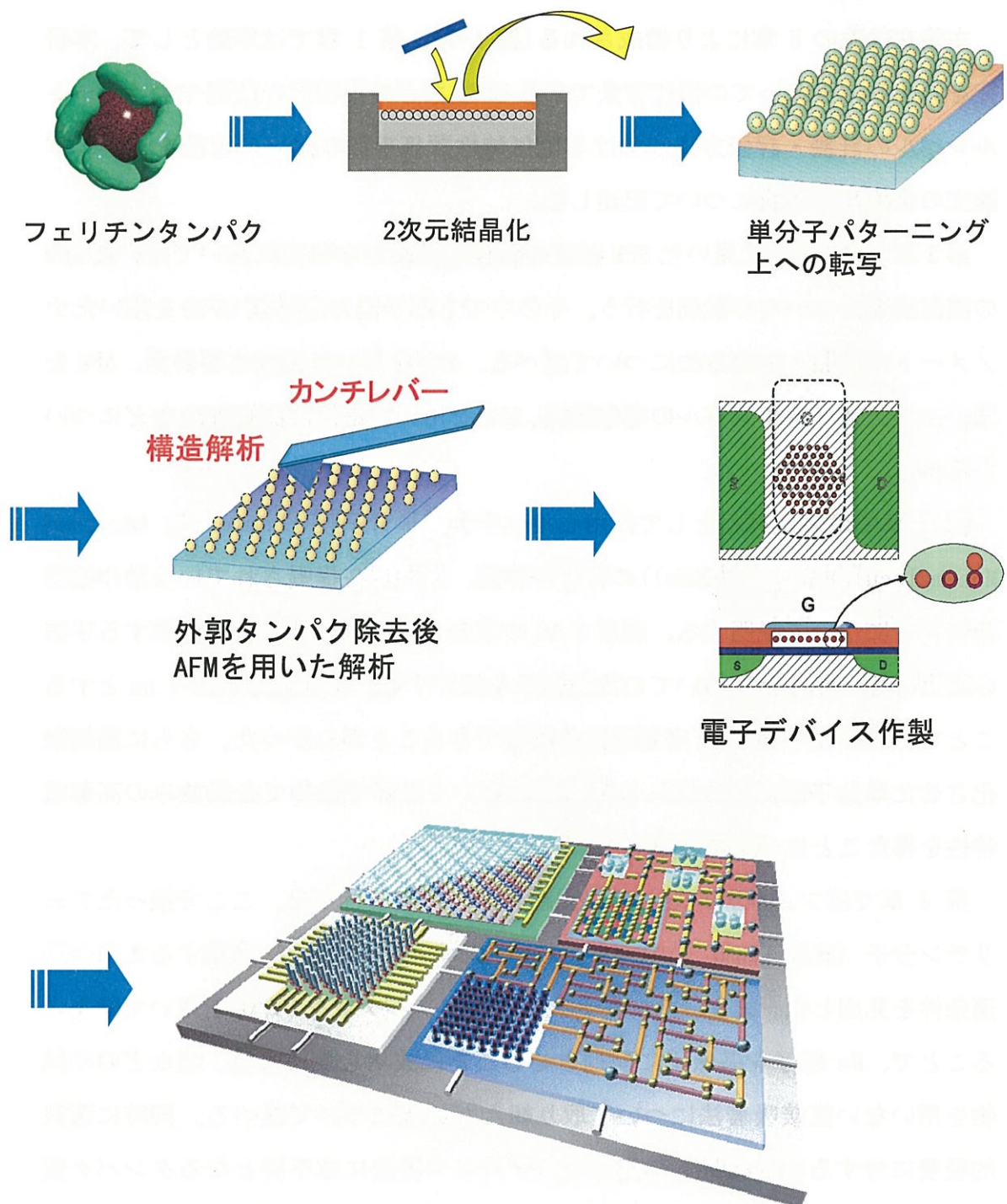


図 1-6 フェリチンを用いた構造解析のフロー図と将来の電子デバイス

### 1.3 本論文の構成

本論文は次の5章により構成される(図1-7)。第1章では序論として、本研究を始めるに当たっての研究背景であるULSIなどの集積度の変遷やナノメートルレベルの計測・評価方法における電気特性評価手法の確立の意義を述べ、本論文の目的及び構成について記述した。

第2章では、評価に用いたSPM装置の動作原理及び本研究において用いたSPMの装置構成についての説明を行う。その中でも原子間力顕微鏡(AFM)を用いたナノメートル計測・評価方法について述べる。AFMを用いた表面応答計測、AFMを用いたナノメートルレベルの導電計測、AFMを用いた電位計測(KPFM)などについて述べる。

第3章では測定試料として使用した化学吸着単分子膜(Chemically Adsorbed Monomolecular layer (CAMs))の特徴や作製、及び現在提唱されている動作機構のモデルについて説明する。膜厚2 nmの単分子をガラス基板上に成膜する手法の開発を行ったことについての実験結果を紹介する。また膜厚を約4 nmとすることで、CAMsが安定して高導電性を維持できることがわかった。さらに陽極酸化させた単分子膜表面に流れる導電率において世界で始めて金属並みの高導電特性を得たことについて議論する。

第4章ではフェリチンたんぱく質超分子の作製を行った。ここで扱ったフェリチン分子(直径12nm)の中でもFeをシリコン基板に塗布・成膜するための最適条件を見出した。また、フェリチンが持つタンパク質をUV/O<sub>3</sub>を用いて除去することで、Fe粒子を基板上に配列させることに成功した。また、塩などの不純物を用いない直接吸着法について取り組んだ結果について述べる。同時に選択的吸着に対する検討結果も議論した。デバイス構造には不要となるタンパク質部分の選択的除去をUVオゾン処理によって行い、タンパク質特有の結合の除去を確認し、さらに基板上に残留するタンパク質由来元素の有無を評価した結果について記述した。実デバイスへの応用を考慮し、絶縁膜上での室温での還元を光電子分光装置内の低エネルギーでのアルゴン照射によって行った結果につ

いても議論する。またそのフェリチン鉄粒子の電位特性評価についての検討を行う。また、室温雰囲気にて還元したFeコアに、電子の注入および引き抜きされた状態を作製し、世界で初めて分子レベルで可視化することに成功したことについても説明を行う。

第5章では、各章ごとに得られた結論をまとめて総括とし、将来の展望を述べる。

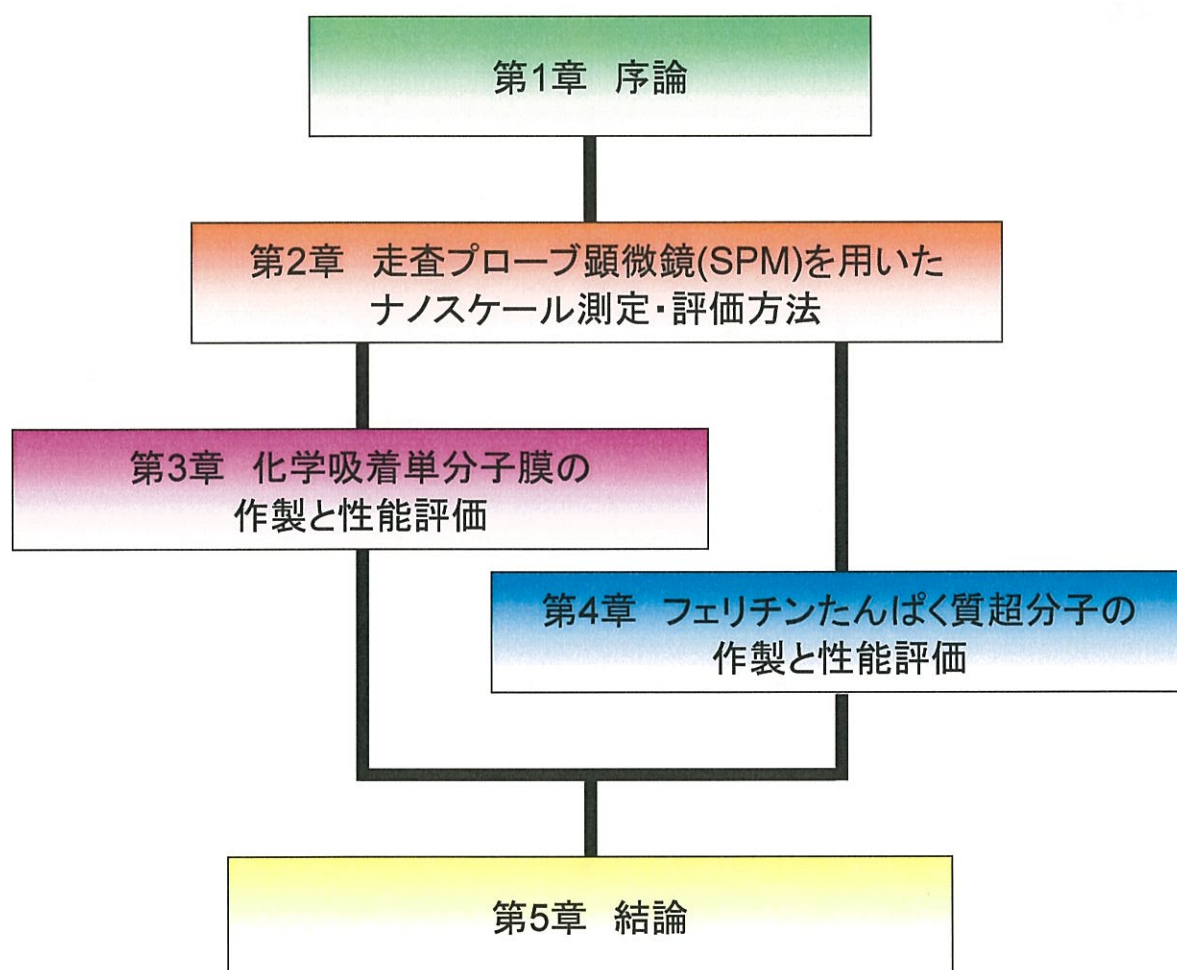


図 1.7 本論文の構成



## 参考文献

- [1] <http://public.itrs.net/>.
- [2] A. Aviram and M. A. Ratner: Chem. Phys. Lett. **29**, 277 (1974).
- [3] F. L. Carter: Molecular Electronic Devices Marcel Dekker, New York, (1982).
- [4] S-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda and I. Yamashita: Japanese Journal of Applied Physics, vol. **46**, No. 8B, , pp. 5647 (2007).
- [5] S-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita: Journal of Physics, **61**, 1276 (2007).
- [6] S-I. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita: Journal of Physics, **100**, 052004 (2008).
- [7] T. Hikono, Y. Uraoka, T. Fuyuki I. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys., Vol.**42**, pp. L.398 (2003).
- [8] A. Ulman: "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly" (Academic Press, New York, 1991).
- [9] 2) Z.J. Donhauser, B.A. Mantooth, K.F. Kelly, L.A. Bumm, J.D. Monnell, J.J. Stapleton, D.W. Price Jr., A.M. Rawlett, D.L. Allara, J.M. Tour and P.S. Weiss, Science **292**, 2303 (2001).
- [10] M.A. Reed, J. Chen, A.M. Rawlett D.W. Price and J.M. Tour: Appl. Phys. Lett. **78**, 3735 (2001).
- [11] R. M. Metzger, B. Chen, U. Hoepfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes and H. Sakurai: J. Am. Chem. Soc. **119**, 10455 (1997).
- [12] C. Zhou, M. R. Deshpande, M. A. Reed, L. Jones and J. M. Tour: Appl. Phys. Lett. **71**, 611 (1997).
- [13] J. Chen, W. Wang, M. A. Reed, A. M. Rawlett, D. W. Price and J. M. Tour: Appl. Phys. Lett. **77**, 1224 (2000).
- [14] M. A. Reed: Proc. IEEE **87**, 652 (1999).
- [15] T. Miyazaki, K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4365 (2001).
- [16] A. F. Morpurgo, C. M. Marcus and D. B. Robinson: Appl. Phys. Lett. **74**, 2084 (1999).

- [17] H. Park, A. K. L. Lim, P. A. Alivisatos, J. Park and P. L. McEuen: Appl. Phys. Lett. **75**, 301 (1999).
- [18] W. Mizutani, T. Ishida and H. Tokumoto: Jpn. J. Appl. Phys **38**, 3892, (1999)
- [19] W. H. Massover, Micron. **24**(4), 389 (1993).
- [20] P. M. Harrison, S. Andrews, P. Artymuik, G. Ford, J. Guest, J. Hirzmann, D. Laawson, J. Livinstone, J. Smith, A. Treffry and S. Yewdall: Adv. Inorg. Chem. **36**, 449 (1991).
- [21] F. Meldrum, V. Wade, D. Nimmo, B. Heywood and S. Mann: Nature, **349**, 684 (1991).
- [22] F. Meldrum, B. Heywood and S. Mann: Science **257**, 522 (1992).
- [23] S. Mann: Nature: **365**, 499 (1993).
- [24] T. Douglas, D. Dickson, S. Betteridge, J. Charnock, C. Garner and S. Mann: Science **269**, 54 (1995).
- [25] S. Takeda: Biochem. Biophys. Acta.: **1174**, 218 (1993).
- [26] I. Yamashita, J. Hayashi, and M. Hara: Chem. Lett. **33** (9), 1158 (2004).
- [27] H. Hosein, D. Strongin, M. Allen and T. Douglas: Langmuir, **20**, 10283 (2004).
- [28] F. Meldrum, T. Douglas, S. Levi, P. Alosio and S. Mann, J. Inorg: Biochem. **58**, 59 (1995).
- [29] M. Okuda, K. Iwahori, I. Yamashita, and H. Yoshimura: Biotechnol. Bioeng. **84**, 187 (2003).
- [30] D. J. Price and J. G. Joshi: Toxicology **31**, 151 (1984).
- [31] J. Fleming and J. G. Joshi: Proc. Natl. Acad. Sci., **84**, 7866 (1987).
- [32] R. Tsu: Appl. Phys. **A71**, 391 (2000).
- [33] A. L. Roest, J. J. Kelly and D. Vanmaekelbergha, Appl. Phys. Lett. **183**(26), 5530 (2003).
- [34] S. Hua, R. Yeh and R. Liu, J. Vac. Sci. Technol. **B 22**(1), 60 (2004).

## 第2章 走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いたナノスケール測定・評価方法

### 2.1 緒言

プローブ顕微鏡を用いると、試料表面の原子・分子・分子集合体の構造観察に加え、それらの物理特性値の分布を描くことができる。それらの操作・加工することも可能である。このため、プローブ顕微鏡はナノテクノロジーを支援する基盤技術として注目を浴びている。

### 2.2 プローブ顕微鏡技術

本章で説明する「プローブ顕微鏡技術」は、いわゆる走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy: SPM)技術を対象としている。走査型プローブ顕微鏡技術では、先端部が鋭利な探索子(プローブ)を試料表面の極近傍(例えば1nm)に近接させるか、あるいは、接触させ試料表面の局所的な領域で表面をなぞるように走査させると、最大倍率として原子サイズに至る分解能で、試料の表面形状や試料を構成する物質の物理的特性値を測定することができ、試料の2次元表面上での物性値の分布を描くことが可能となる。プローブ顕微鏡とはこのような原理を表現した総称である。当初は、試料の物理的性質や測定対象である物理量に対応して、それぞれの名称で呼称される個別のプローブ顕微鏡が考察された。すなわち、導電性物質に対して微弱なトンネル電流を検出する走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)、非導電性物質に対してSTMの概念を拡張するため開発された、分子・原子間に作用する相互作用力を検出する原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)、近接場光を対象とする走査型近接場光顕微鏡(Scanning Near-field Optical Microscopy: SNOM)が開発された。これらに引き続いて、磁気・静電容量・熱など様々な物理量の分布を試料の局所的領域で描く派生的な顕微鏡が発表されるにつれ、これ

らを総称する名称として、「走査型プローブ顕微鏡」が一般的に定着した。

SPM のルーツである STM は、1981 年にスイスの IBM チューリッヒ研究所から成果発表がなされた[1-5]。ここには先端部鋭利な探針が、超高真空低温下で、導電性試料表面上を数オングストロームの間隙において走査される。その探針-試料間の距離は、トンネル抵抗に比例する可測な測定値(例えば、トンネル電流)を一定に保つように自動的に制御される。これにより、試料表面に対する探針の位置は、ピエゾ駆動素子により完全に制御される。走査を伴う探針の空間位置を図示することにより、表面構造が立体的に描画される、と発表している。以後、STM をベースに各種の STM 由来型の顕微鏡の発明が相次ぎ、2008 年時点では、STM は SPM ファミリーの単なる 1 つの顕微鏡に位置付けられるほどに SPM 分野は拡大した。SPM ファミリーのうち、現在最も利用されている AFM は 1986 年に発明されたが、折しも、この年には STM の発明に対して、早くも科学史上まれな短期間でノーベル物理学賞が与えられた。これほどに画期的であり、学術的に重要な発明であった STM は、SPM という総称名で、いまやナノサイエンスは勿論、ナノテクノロジーでは不可欠のナノテクノロジーを代表・象徴する基盤技術の一つとして、物質・材料・製品の表面構造や物性の測定に活用されている。

## 2.3 走査プローブ顕微鏡技術の概要

プローブ顕微鏡は図 2.1 の概略図に例示されているような構成からなる。試料表面(x-y 面)に nm(ナノメートル)オーダー以内に近接した先端鋭利なプローブが極微量のプローブ信号を検出しながら z 軸(試料の垂直)方向にピエゾ微動素子で距離制御され、試料表面を最大限原子サイズに至る制度で x-y 方向に順次走査されて、試料表面形状や試料表面のプローブ信号量もしくは信号から抽出される物理量の分布が原子サイズに至る分解能にて 3 次元像として画像化される技術である。表 2.1 に走査型プローブ顕微鏡の典型的な例を掲げる。また、プローブ顕微鏡技術の技術要素は、プローブ作製、プローブ駆動、プローブ信

号検出、プローブ信号処理、画像処理・表示からなる。まとめた表を表 2.2 に示す[6]。以下に各技術要素について述べることにする。

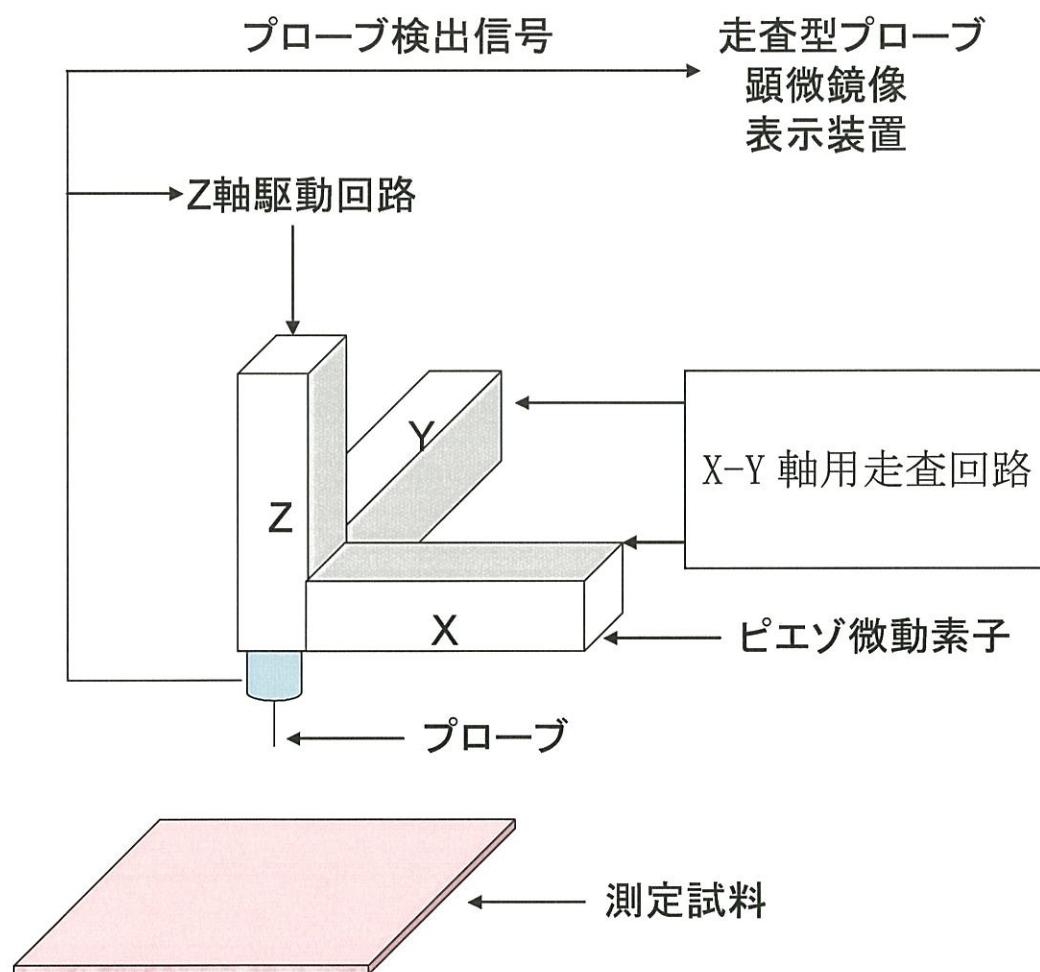


図 2.1 プローブ顕微鏡の概略図

表2.1 走査型プローブ顕微鏡の典型的な例

略称	名称	プローブ検出物理量
STM	走査型トンネル顕微鏡	トンネル電流
SNOM	走査型近接場光顕微鏡	近接場光
AFM	原子間力顕微鏡	原子・分子間力
FFM	摩擦力顕微鏡	摩擦力
MFM	磁気力顕微鏡	磁気力
SCaM	走査型キャパシタンス顕微鏡	静電容量
SThM	走査型サーマル顕微鏡	熱

表2.2 プローブ顕微鏡技術の技術要素

技術要素Ⅰ	技術要素Ⅱ
プローブ作製	探針作製法 各種プローブ作製法 カンチレバー作製法 化学修飾探針 プローブ評価
プローブ駆動	粗動／微動素子 粗動／微動機構 ライン走査 プローブ加振法 プローブホルダー
プローブ信号検出	微小電流の検出法 微弱光量の検出法 カンチレバー変位検出法 その他のプローブ信号検出法
プローブ信号処理	アナログ／デジタル処理 交流信号処理 Q値制御 その他のプローブ信号処理
画像処理・表示	on-line画像データ処理・表示 off-line画像データ処理・表示

### 2.3.1 プローブ作製

「プローブ」はプローブ顕微鏡において、試料表面の局所的領域からの物理信号を検出する重要な部分である。このためプローブ作製は、プローブ顕微鏡技術における最も根幹的な技術要素の一つである。

プローブ作製では、探針作製法、各種プローブ作製法、カンチレバー作製法が主流な技術である。当初 STM が開発された時期には、そのプローブは探針 (tip) と呼称されている。SNOM の開発や AFM の開発が進行するにつれ、SNOM では光ファイバープローブで代表されるように光プローブという名称が、AFM では探針を有する片持ちはりが通常用いられることから、カンチレバーという名称がよく用いられてきた。STM や SNOM、AFM などの総称 SPM でプローブ技術を表現する場合では、プローブという名称で呼称する場合もあるが、個別の部品を探針やカンチレバーという名称で言い表す場合もある。必ずしも探針、プローブ、カンチレバーの用語は、厳密に区別されて用いられているわけではない。

#### (a) 探針作製法

探針作製では、STM 用として当初、白金・イリジウム・金などの細線が利用された。それらの細線の先端部を機械研磨法や電解研磨法により鋭利に加工した。その後、STM 用や電気化学 SPM 用絶縁コート探針などの各種導電性探針、磁気薄膜をコートした磁気検出用の探針、カーボンナノチューブを先端に取り付けたものや有機物を探針表面に付加した化学修飾探針、電子ビームで先端部を鋭利に加工した探針などが開発された。図 2-2 に、カンチレバー上のシリコン系探針に ZnO 針状結晶を固着した探針の概略図を示す[7-8]。AFM 用として、半導体微細加工技術を応用して作製されるシリコン製あるいは窒化シリコン製のカンチレバーでは、ほとんどのタイプにおいて探針部が一体となって作製されている。

#### (b) カンチレバー作製法

主に AFM 用として利用されているシリコン製あるいは窒化シリコン製のカンチレバーは、半導体微細加工技術を応用して作製されている。5 インチウ



エハー1枚にカンチレバー300個程度が一括して作製でき、市販品として安定供給されることで、プローブ顕微鏡の実用性が確立した。ほとんどのタイプにおいて探針部が一体となって作製されている。プローブ顕微鏡で実用的に使用されているのが、カンチレバータイプのプローブである。カンチレバーが複数配列しているアレイ型などもある。微小な相互作用力によるカンチレバーの変位量を電氣的に検出できる自己変位検出型として、歪み素子を有するカンチレバーの開発も活発である。

(c) 化学修飾探針

プローブ先端部の探針部分に官能基を修飾した化学修飾探針も、試料表面の化学的性質をプローブするために研究開発された[9-14]。

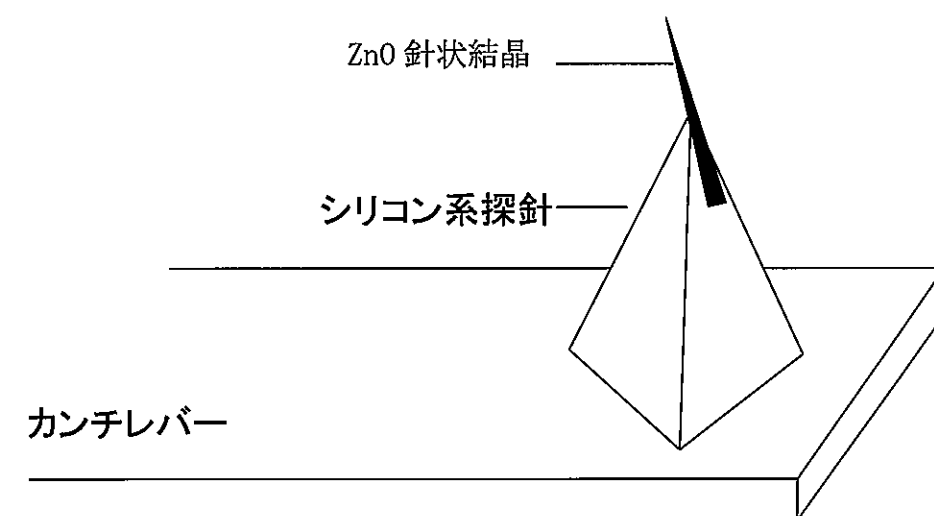


図 2.2 酸化亜鉛針状結晶を用いた探針

## 2.3.2 プローブ駆動

### 粗動／微動素子

粗動／微動素子は、プローブ顕微鏡においてプローブ(あるいは試料)を原子サイズスケールで走査する際に不可欠で重要な技術要素である。粗動／微動駆動素子には一般的にピエゾ素子が多く用いられている。プローブあるいは試料を3次元に微動走査する駆動素子として利用するために構造的には、円筒型(チューブ型)、直交配置型(トライポッド型)、積層型などが開発されている。図2.3に円筒型(チューブ型)の概略図を、図2.4に直交配置型(トライポッド型)の概略図をそれぞれ示す。1つのピエゾ素子で実現されている最大の横方向の走査範囲はおよそ 300  $\mu\text{m}$  程度であり、垂直方向の範囲は 1-3  $\mu\text{m}$  程度である。これ以上の水平・垂直方向の移動には、他の変位駆動方式が組み合わされる。

## 2.4 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy)

### 2.4.1 STM と AFM

SPM とは、既に図2.1に示したように先端を鋭く尖らせたプローブを試料表面に近づけ、その表面の特徴を評価する顕微鏡の総称である。また SPM として最初に開発されたのは、1980年代に発表された Binnig と Rohrer による走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) であったことは2・3節で述べた[1-5]。STM では先端の尖った導電性探針を試料表面近傍まで近づけて、試料-探針間にバイアス ( $V_{ts}$ ) を印加することにより流れるトンネル電流 ( $I_{ts}$ ) を試料-探針間の距離制御に用いた手法である。探針走査中に検出された  $I_{ts}$  はフィードバック制御回路により探針の上下方向の位置を調整することで常に一定に保たれる。STM では  $I_{ts}$  は次式により表される。

$$I_{ts} = I_0 \exp(-2kZ_t) \quad (2.1)$$

ここで  $I_0$  は、 $V_{ts}$  及び、探針と試料表面の状態密度に、また  $\kappa$  は試料-探針間の実効的なポテンシャル障壁高さにそれぞれ依存した関数である。(2.1) 式に示すように、 $I_{ts}$  は試料-探針間距離  $z_t$  に指数関数的に依存するため、先端が比較的鈍い探針を用いた場合でも原子・分子分解能が得られやすく、現状のSPM グループの中では最も分解能が高い評価手法である。しかし試料が絶縁性の場合、試料-探針間にトンネル電流を流すことができないため、対象とする試料は導電性材料に限られる。

これに対し、Binnig, Quate, Gerber らによって開発された原子間力顕微鏡AFM[5] は、トンネル電流ではなく試料-探針間に作用する相互作用力を用いるため、有機分子やセラミック材料、バイオ試料といった絶縁性試料の高分解能観察が可能となる[15-22]。

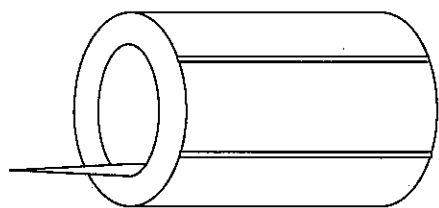


図2-3 円筒型(チューブ型)

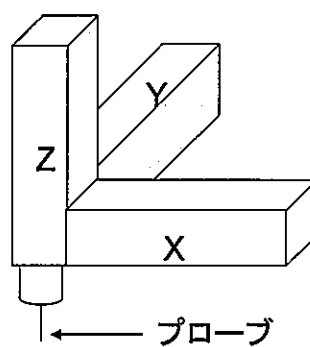


図2-4 直交配置型(トライポッド)

## 2.5 AFM の動作原理と装置構成

AFM の基本構成を図 2.5 に示す。AFM では先端を鋭く尖らせた探針を試料表面にナノメートルからオングストロームの距離まで接近させて走査し、このときに探針と試料間に働く相互作用力  $F_{ts}$  を一定となるように  $z$  (垂直) 方向の試料位置を上下にフィードバックさせることにより行う。この制御を行った状態で、圧電体を用いて  $x, y$  (試料面内) 方向に探針を試料表面に沿って走査させると、試料台は試料表面の凹凸に応じて上下するため、圧電体を用いて試料台のフィードバック制御量を画像化することにより、試料表面の凹凸像が得られる。装置構成  $F_{ts}$  の検出には図 2.6(a) に示すような先端に鋭い探針を取り付けたカンチレバーの位置を検出することにより行う。カンチレバーの位置を検出する方法としては光学的手法の他、静電容量[23]、圧電効果[24]、及びピエゾ抵抗効果を利用する手法[25] が考案されている。特に光学的手法は、その検出感度の高さから最も広く利用されており、代表的なものとしては光干渉計を利用する手法[26], [27] と光てこ法[28], [29] がある。光干渉計を用いる手法では  $\Delta z$  を正確に測定できるが、干渉計の位置あわせが非常に煩雑となる。

本研究では図 2.6(b) に示す光てこ法を用いた。この手法ではカンチレバーの背面にレーザー光を照射し、ここで反射された光を位置検出用のフォトダイオード (Position Sensitive Photo Detector: PSPD) で検出する。フォトダイオードの出力はカンチレバー上におけるレーザー光の反射位置に対応した値をとるため、カンチレバーの位置はこのレーザー光反射位置の変位により検出される。PSPD は隣接した 2 つのフォトダイオード ( $PD_A, PD_B$ ) から構成されており、レーザー光は探針を試料表面にアプローチさせる前にあらかじめ、反射光が PSPD の中央に位置するように調整しておく。カンチレバーの上下方向の位置変化は、2 つの PD により検出された光電流  $i_A$  と  $i_B$  の増減を生じさせる。すなわちカンチレバーが上方向に変位した場合は両者の差分  $\Delta i_{A-B} = i_A - i_B$  は正方向に変化し、逆にカンチレバーが下方向に変位した場合、 $\Delta i_{A-B}$  は負方向に変化する。 $i_A$  と  $i_B$  は各々電流-電圧 (I-V) 変換器により電圧に変換された後、後段の

オペアンプ回路にて両者の差分が増幅される。すなわち差分増幅の出力電圧は  $\Delta i_{A-B}$  に比例した値となる。バンドパスフィルタ (Band pass filter: BPF) は差分増幅の出力信号中の不要な周波数成分 (ノイズ) を除去するために用いられる。

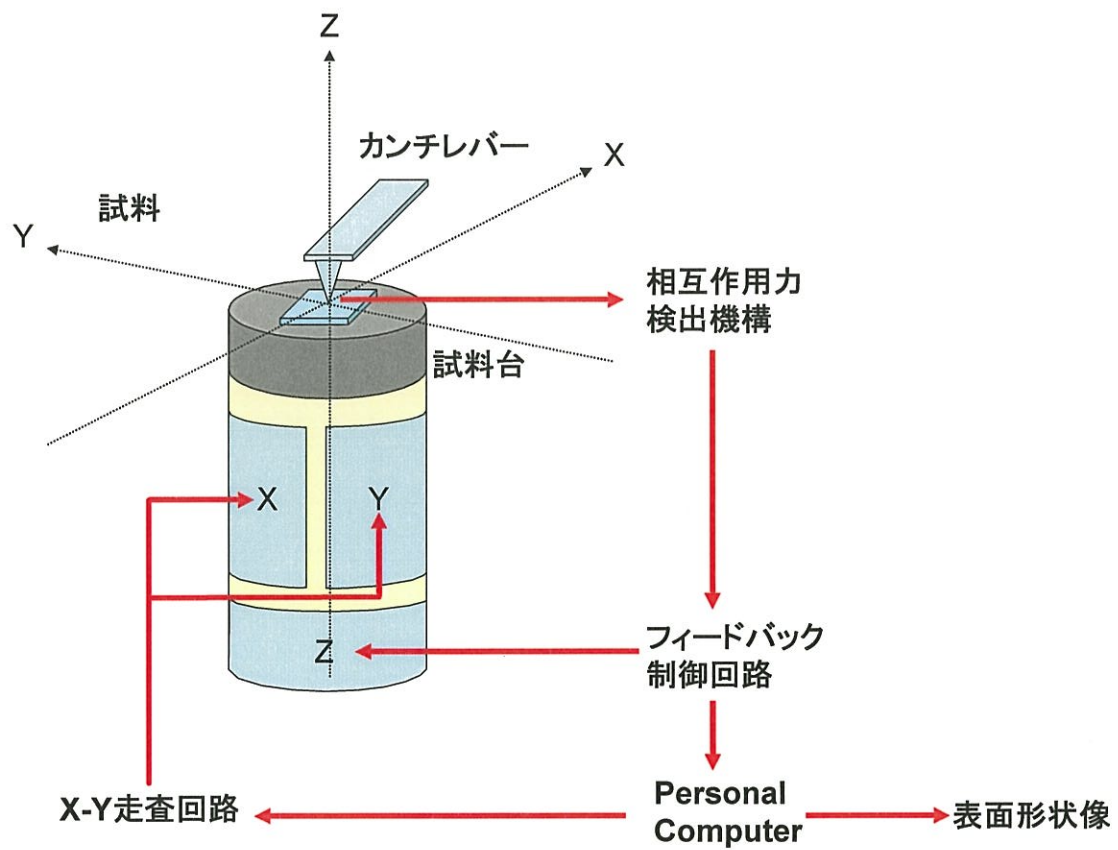


図 2.5 AFM の基本構成



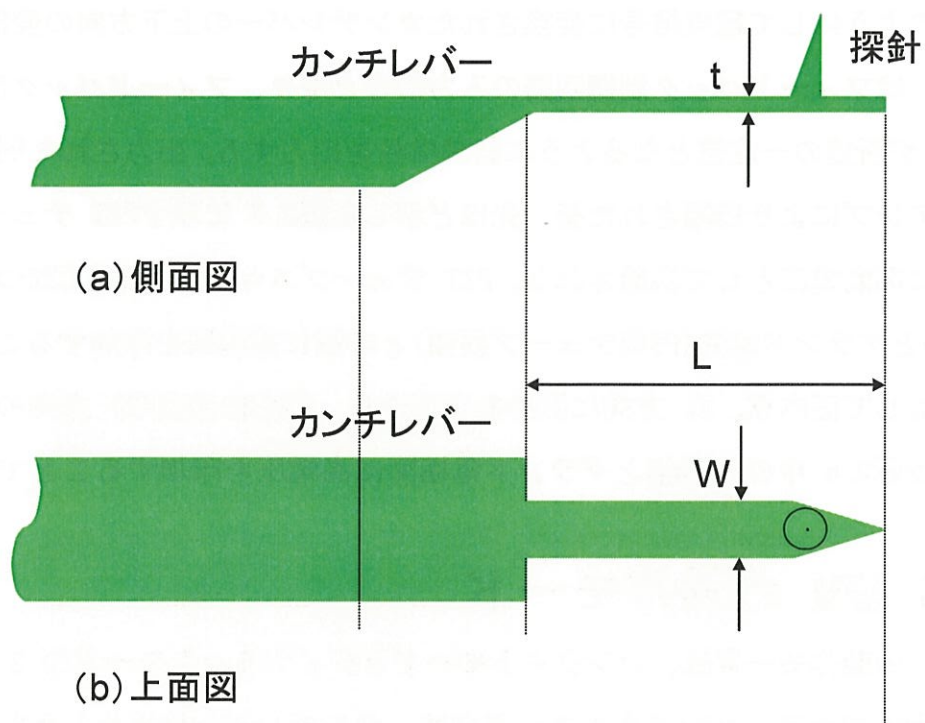


図 2.6(a) AFM に用いるカンチレバー

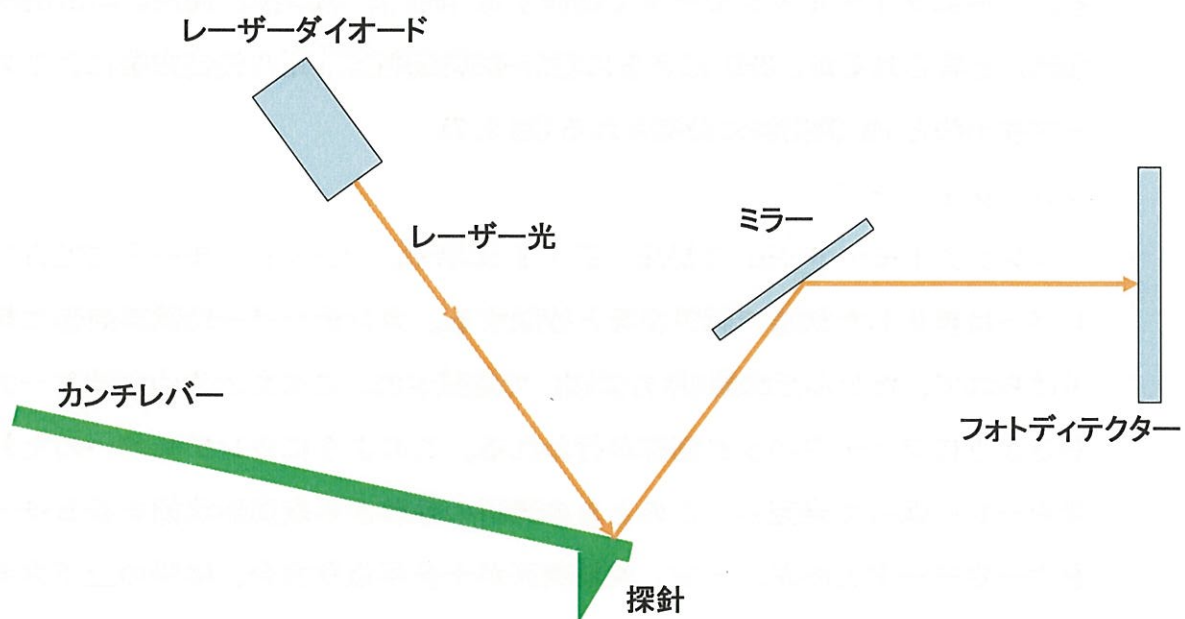


図 2.6(b) 光てこ法の装置構成

このようにして電気信号に変換されたカンチレバーの上下方向の変動(変位信号)はフィードバック制御回路の入力信号となり、フィードバック制御回路は $F_{ts}$ が所望の一定値となるように制御信号を出力する。出力された制御信号は高圧アンプにより増幅された後、先ほど示した図2.5に示すPZT チューブスキャナに駆動電圧として供給される。PZT チューブスキャナは $X$ 電極2つ及び $Y$ 電極2つとグランド電極(円筒チューブ裏面)との間に高電圧を印加することで、試料に対して面内( $X$ 、 $Y$ )方向に探針を走査する。同様に垂直( $Z$ )方向の探針位置制御は図2.5中の $Z$ 電極とグランド電極間に高電圧を印加することで行われる。

## 2.6 AFM の動作モード

AFM の動作モードは、コンタクトモードとダイナミックモードの2つのモードに大別できる。コンタクトモードでは、カンチレバーは静止した状態でサンプル表面と接触する。このため、このモードを static mode と呼ぶ場合もある。これに対し、ダイナミックモードでは、カンチレバーは機械的に励振されている。一般にダイナミックモードで動作する AFM は Dynamic Force Microscopy (DFM) と称されるが、DFM はさらに探針-試料間相互作用の検出方法によりスロープ検出法と FM 検出法に分類される(図 2.7)。

### コンタクトモード

コンタクトモード AFM の構成を図 2.8 に示す。コンタクトモードではカンチレバーは静止した状態で試料表面と接触する。カンチレバーは試料表面に押し付けられて、たわんだ状態(斥力領域)で走査され、このたわみ量が常に一定となるようにフィードバック制御が行われる。このようにカンチレバーのたわみ量を一定に保って走査し、このときの試料の軌跡から表面形状像を得るモードを力一定モードと呼ぶ。一方、試料表面が十分平坦な場合、試料の上下方向の位置を固定した状態で走査し、カンチレバーのたわみの変化量を検出する高さ一定モードによる動作も可能である。本研究では力一定モードを用いている。

コンタクトモード AFM は $F_{ts}$ が微小な範囲ではカンチレバーのバネ性により

$$F_{ts} = k\Delta z \quad (2.2)$$

が成り立つ。ここで $\Delta z$ はカンチレバーのたわみ量、 $k$ はカンチレバーの特性を表す定数であり、 $k$ はバネ定数と呼ばれる。したがって力検出感度を向上させるため、非常に $k$ の小さい(柔らかい)カンチレバーが用いられる。

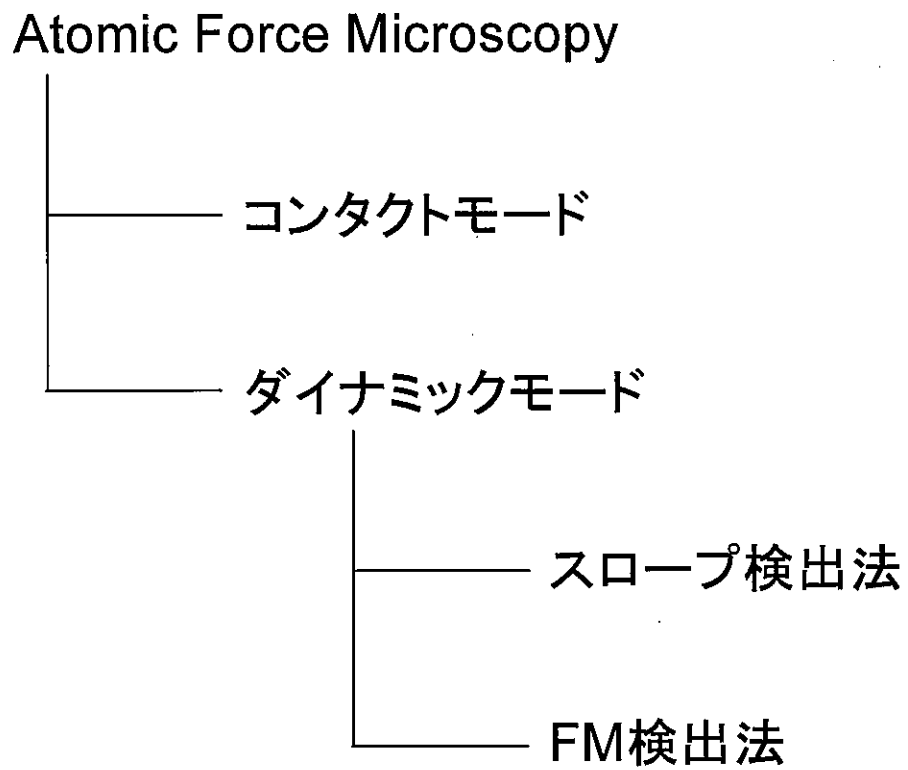


図 2.7 AFM 動作の分類

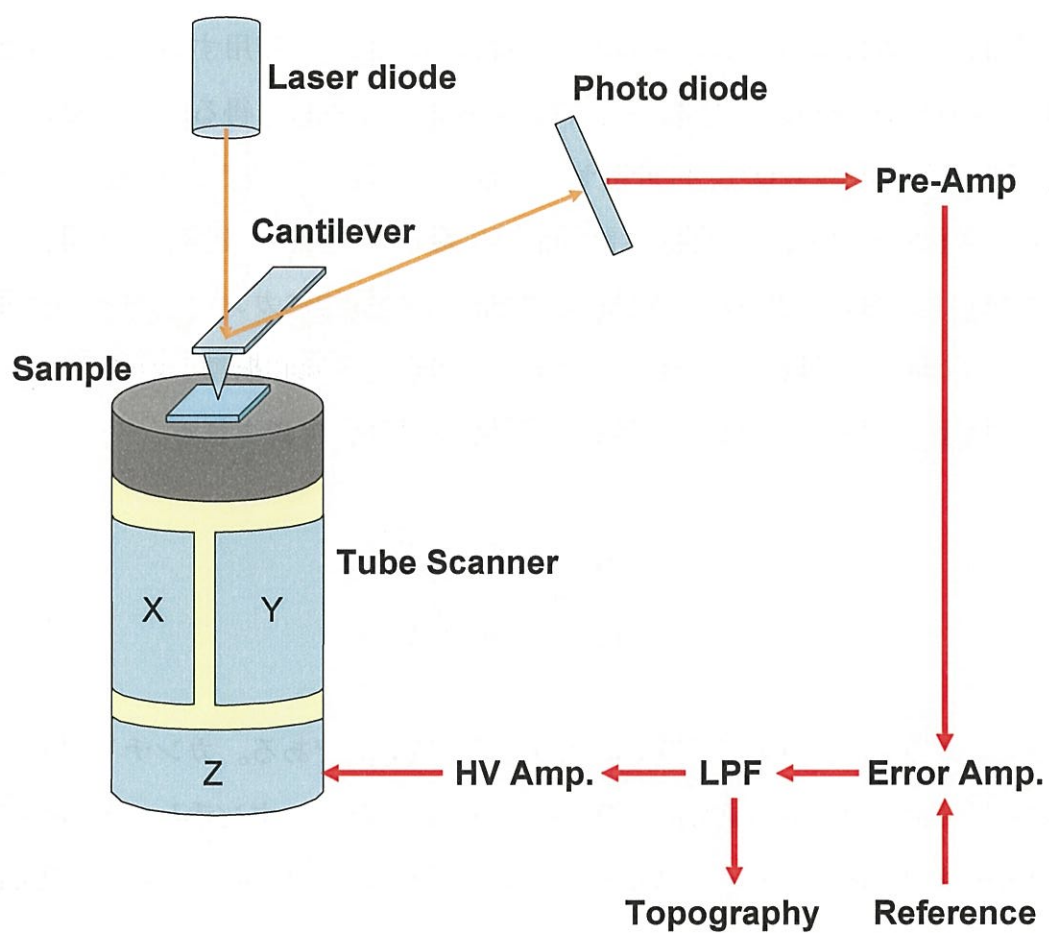


図 2.8 コンタクトモード AFM の構成

### ダイナミックモード

DFM では  $k$  の大きい(固い)カンチレバーが機械的に励振された状態で用いられる。カンチレバーの  $k$  が大きい場合、 $F_{ts}$  のような微小な力をカンチレバーのたわみ量から検出することは不可能であるが、共振周波数( $f_0$ ) 付近でカンチレバーを振動させた場合、カンチレバーの振動に同調して作用する力は微小であってもカンチレバーの振動動作全体に大きな影響を及ぼし得る。DFM ではカンチレバーの振動周波数は  $f_0$  付近にセットされる。この状態で試料表面へカンチレバーを近づけていくと、探針は試料表面に最も近づいた時に  $F_{ts}$  の影響を受ける。つまり  $F_{ts}$  はカンチレバーの振動に同調して周期的にカンチレバーに作用することになる。機械励振されたカンチレバーの振動は調和振動子の強制振動のモデルで近似することができ、その共振周波数は次式で表される。

$$F_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.3)$$

ここで  $m$  はカンチレバーの有効質量、 $k$  はバネ定数である。カンチレバーを励振するアクチュエータの振動周波数を  $f_d = \omega_d / 2\pi$  とし、カンチレバーの位置を  $s$  とすると、アクチュエータによりカンチレバーに作用する力  $F_d$  は次式で表される。

$$F_d = kl_0 \cos(\omega_d t) \quad (2.4)$$

## 2.7 DFM における相互作用力の検出方法

図 2.9 にスロープ検出法を用いた DFM の装置構成を示す。スロープ検出法ではカンチレバーは固定周波数  $f_d$  で励振されており、共振カーブの周波数シフトはカンチレバーの振幅の変化として検出される。カンチレバーの振幅はカンチレバーの変位信号により検出され、プリアンプにより増幅された変位信号は整

流器、LPF を経て、振幅に比例した直流信号に変換される。試料-探針間距離は、この直流信号が一定となるようにフィードバック制御を行うことにより一定に保たれる。

共振カーブにおいて最大勾配を与える角周波数  $\omega_m$  は次式で表される。

$$\omega_m = \omega_0 \left( 1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right) \quad (2.5)$$

この周波数で励振した場合にスロープ検出法は最大の感度となるため、 $f_d$  は共振周波数  $f_0$  よりもやや高い周波数に設定する。 $f_0$  よりも低い周波数に設定した場合、周波数シフトが大きいと  $f_0$  が  $f_d$  を超えてフィードバック制御が不安定になる可能性があるため、通常  $f_0$  よりも低い値に設定されることはない。

カンチレバーの振動に対するノイズとしてサーマルノイズを考慮すると、サーマルノイズによりカンチレバーに引き起こされる振幅の2乗平均  $\langle A_{th}^2 \rangle$  は次式で表される。

$$\langle A_{th} \rangle^2 = \frac{4k_B T B Q}{k \omega_0} \quad (2.6)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $B$  は検出周波数帯域である。また、簡単化のため、カンチレバーは共振周波数で振動しているものとしている。したがってサーマルノイズ下における最小検出力  $F_{min}$  は、カンチレバーのバネ定数  $k$  が等価的に  $k/Q$  となることから

$$F_{min} = k \frac{\langle A_{th} \rangle}{Q} = \sqrt{\frac{4k k_B T B}{\omega_0 Q}} \quad (2.7)$$

となる。最小検出力勾配はカンチレバーの振幅の2乗平均を  $\langle A_{osc}^2 \rangle$  とすると

$$\frac{dF_{\min}}{dZ} = \frac{F_{\min}}{\langle A^2_{osc} \rangle} \quad (2.8)$$

$$= \sqrt{\frac{4kk_BTB}{\omega_0 Q}} \langle A^2_{osc} \rangle \quad (2.9)$$

となる。(2.9) 式より、最小検出力勾配を向上させるには  $Q$  を大きくすれば良いことが分かる。しかし  $Q$  を大きくするとカンチレバーの振動が定常状態になるまでに要する緩和時間が長くなるため、定常状態の振幅を検出することが要求されるスロープ検出法では高速に試料を観察することが困難となる[30]。市販されている DFM 用カンチレバーの  $Q$  は大気中で数百程度であるが、真空中では数万程度に増大するため、スロープ検出法は真空中での観察には不向きであり、専ら大気中での観察に用いられる。



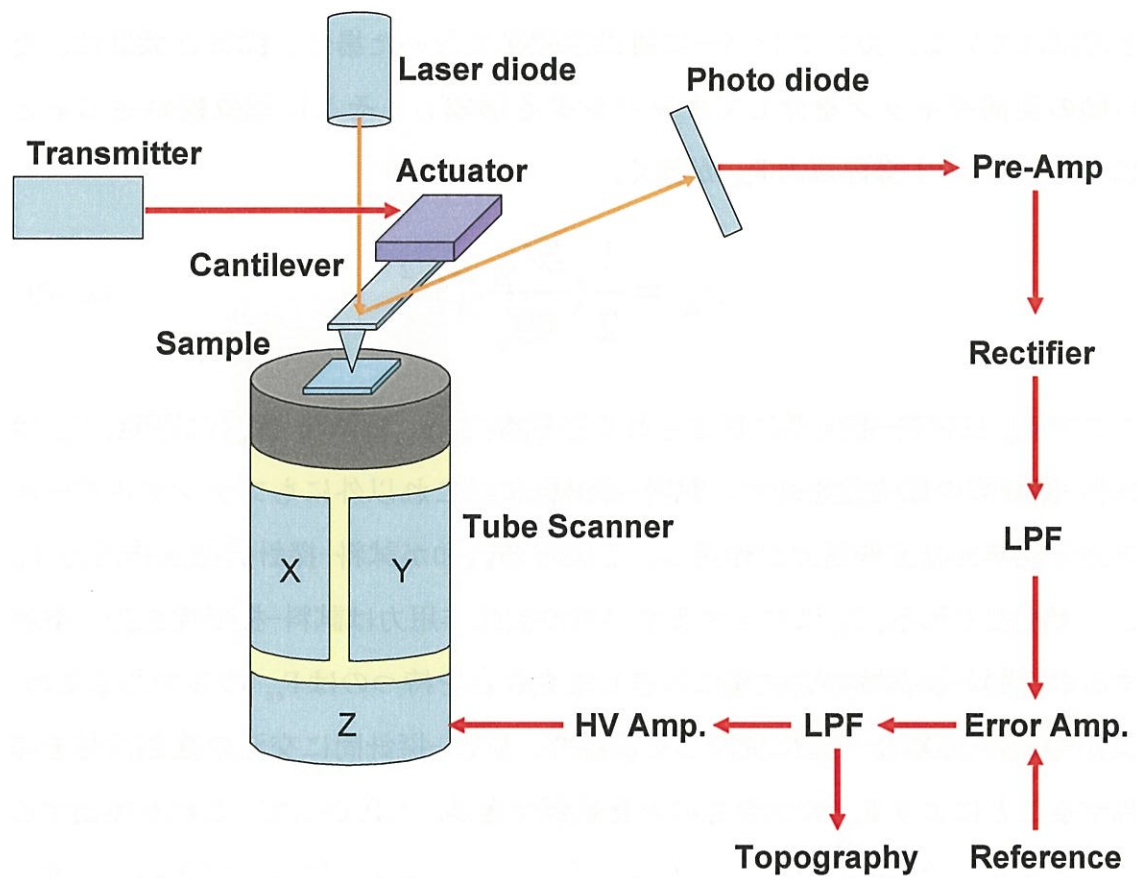


図 2.9 スロープ検出法を用いた DFM の構成

## 2.8 KFM の動作原理と装置構成

DFM を用いた表面電位計測は Nonnenmacher らにより開発された[31]。この手法は金属の仕事関数を調べるのに用いられてきたマクロな振動容量法(ケルビン法)に DFM を組み合わせたものであり、Kelvin-Probe Force Microscopy (KFM) と呼ばれている。カンチレバーに導電性探針を用いた場合、試料と探針は、その間の空間ギャップを介してキャパシタを形成し、そこに電位差が生じると (2.10) 式に示す静電気力  $F_{es}$  が働く。

$$F_{es} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial C_{ts}}{\partial Z_t} \right) V_{ts}^2 \quad (2.10)$$

ここで  $C_{ts}$  は試料-探針間に形成される静電容量、 $z_t$  は試料-探針間距離、 $V_{ts}$  は試料-探針間の電位差を表す。試料-探針間にはこれ以外にもファンデルワールス力や化学的相互作用力が作用し、これらの総和が試料-探針間相互作用力  $F_{ts}$  として検出される。 $F_{ts}$  に寄与するすべての相互作用力は試料-探針間距離に依存するが、試料-探針間の電位差に依存した大きさを持つのは  $F_{es}$  のみであるため、試料-探針間距離を一定に制御した状態で、試料-探針間に交流の変調信号を印加することにより  $F_{es}$  の大きさのみを変調できる。したがって、これを検出することにより表面電位のマッピングが可能となる。具体的には、探針側を接地した状態でサンプル側に次式で示す変調信号  $V_m$  を印加すると

$$V_m = V_{dc} + V_{ac} \cos \omega_m t \quad (2.11)$$

$F_{es}$  は (2.12) 式で表される。

$$F_{es} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial C_{ts}}{\partial Z_t} \right) (V_m + V_{CPD})^2 \quad (2.12)$$

$$F_{es} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial C_{ts}}{\partial Z_t} \right) \left[ (V_{dc} + V_{CPD})^2 + 2(V_{dc} + V_{CPD})V_{ac} \cos \omega_m t + V_{ac}^2 \cos^2 \omega_m t \right] \quad (2.13)$$

ここで  $V_{CPD}$  は探針と試料表面の接触電位差 (Contact potential difference: CPD) であり、探針の仕事関数を  $\Phi_t$ 、試料表面の仕事関数を  $\Phi_s$  として次式で定義される。

$$V_{CPD} = \frac{(\phi_t - \phi_s)}{e} \quad (2.14)$$

このとき  $F_{es}$  の  $\omega_m$  成分  $F_{es} |_{\omega=\omega_m}$  は

$$F_{es} |_{\omega=\omega_m} = \left( \frac{\partial C_{ts}}{\partial Z_t} \right) (V_{dc} + V_{CPD}) V_{ac} \cos \omega_m t \quad (2.15)$$

となるため、この  $F_{es} |_{\omega=\omega_m}$  をキャンセルするように  $V_{dc}$  に対してフィードバック制御を行うと (2.15) 式において  $V_{dc} = -V_{CPD}$  となり、 $V_{dc}$  の値を画像化することにより表面電位分布を観測できる。

### 2.8.1 KFM のセットアップ

DFM における試料-探針間距離制御にはスロープ検出法と FM 検出法があり、これら検出法に応じて KFM のセットアップも異なる。以下、各々の検出法における KFM のセットアップについて述べる。

### 2.8.2 slope 検出法における KFM セットアップ

slope 検出法における KFM のセットアップを図 2.10 に示す。スロープ検出法を用いた場合、ロックインアンプにはカンチレバーの  $z$  方向の変位信号が直

接入力される。カンチレバーは試料-探針間距離制御のために共振周波数付近で機械的に励振されると同時に変調された静電引力  $F_{es}$  による変動も受けており、試料-探針間距離制御に影響を及ぼさないようにするためには  $F_{es}$  の変調信号周波数  $\omega_m$  を共振周波数よりも十分低くしなければならない。また、 $F_{es}$  による変動の検出は検出感度の低い off-resonance 領域で行うことになるため、バネ定数の低い柔らかいカンチレバー (数 N/m 程度) を用いて、 $F_{es}$  に対する感度を高める必要がある。

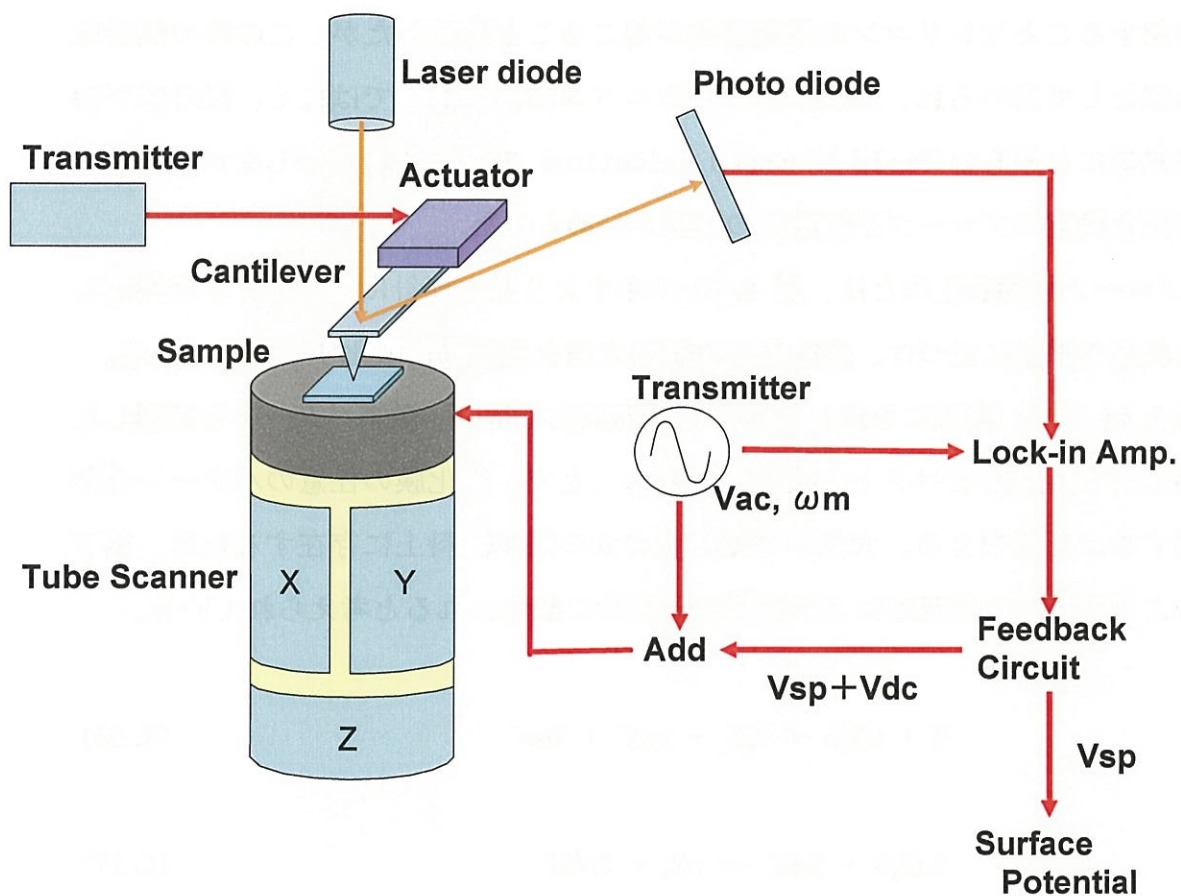
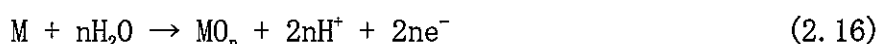


図 2.10 スロープ検出法における KFM のセットアップ

## 2.9 プローブ陽極酸化法

SPM 探針による試料表面の局所酸化は、J. A. Dagata らにより初めて報告された[32]。彼らは水素終端化シリコン基板上で STM 探針に正のバイアス電圧を印加することでシリコンの局所酸化が起こることを示したが、この時の試料は陰極として用いられ、局所酸化のメカニズムは陽極酸化ではなく、探針直下の強電界によるもの(Field Enhanced Oxidation)であった。しかしながら、この研究を契機にプローブ陽極酸化の研究が始められた。

プローブ陽極酸化法とは、図 2.11 に示すように、探針に負バイアスを印加した状態で試料に近づけ、探針直下の試料表面を局所的に酸化する方法である。図 2.11 に Ti 薄膜にを対しプローブ陽極酸化を行い、微細パターンを描画した例を示す。探針をベクトルの的に走査することで、酸化膜の任意のパターンを作製することができる。大気中では微量の水の層が試料上に存在するため、以下のような電気化学反応により試料が局所的に酸化されと考えられている。



(2.16) は試料側の、(2.17) は探針側の反応を示す。M として現在知られている材料には、アモルファス Si、SiN、Si、GaAs、Ti、Ta、Al、Cr などがある。初期の研究では、Si 基板上に陽極酸化膜の細線パターンを直接マスクにして下地のSi基板に転写する方法が主に行われた。その後、自然酸化膜のついたSi上に有機シランSAM膜を形成し、プローブ陽極酸化を行うと局所酸化した領域のSAM膜が選択的にエッチングされることが見出され、これを利用してレジストとしてのSAM 膜をパターン化することが可能となり、実際にSi のトレンチ構造が作製された。プローブ陽極酸化法によるナノデバイスの直接作製も報告されている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上のTi の極薄膜(~ 5 nm) をSTM を用いた陽極酸化法により局所的

に酸化することで、Ti の一部領域を電氣的に分離して単一電子トンネル素子 (SET: Single Electron Transistor) の構造を作製した。トンネル障壁となる酸化膜は充分小さく、このデバイスは室温でSET動作することが確認された。最近では、さらに微小幅の陽極酸化膜を作製するために、パルス電圧を用いた陽極酸化法や、カーボンナノチューブを探針にする実験例も報告されている。さらに、陽極酸化膜をトンネル障壁やゲート酸化膜として用いるSET、FET MIM(Metal-Insulator-Metal) ダイオードなどのデバイス作製が試みられている。より実用性の高いAFM 動作をベースとするプローブ陽極酸化法では、接触モードだけでなく、タッピングモードや非接触モードによる陽極酸化膜形成が行われており、そのメカニズムについての考察も進められている。

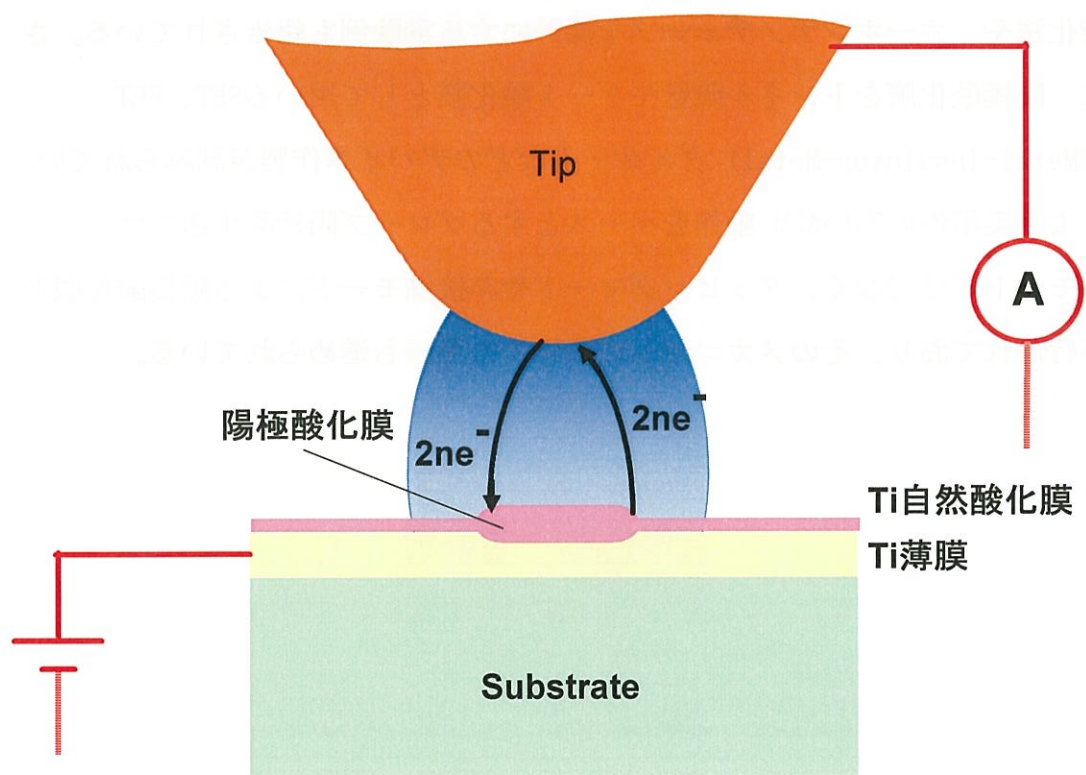


図 2.11 プローブ陽極酸化法の原理 (Ti 薄膜の場合)



## 2.10 導電性 AFM 操作

導電性 AFM は凹凸像の取得と並行して測定できるモードである。 $2\text{ pA} \sim 0.1\text{ mA}$  までの範囲で測定が可能である。試料側に電圧を印加し、プローブをグランドに接地してある。試料表面の凹凸にフィードバックさせながら、同時に試料－プローブ間に電圧を印加したときに流れる電流を電流像として取得している。

C-AFM は、接触型 AFM 装置の構成において導電性のカンチレバーを用い、試料表面とカンチレバー探針の間に流れる電流を測定し、試料の表面形状像と電流値像を同時に描く方法である。図 2.12 にその概略を示す。試料の表面形状像は、基本的な接触型 AFM の動作により得られる。電流値の試料面での分布像は、導電性カンチレバーと試料表面の間に直流電圧を印加することにより、導電性カンチレバーの探針と探針が接触している (コンタクトモード) 試料表面の間に流れる極微小の電流を、AFM カンチレバーの走査を行いながら、同時に計測することで描かれる。両者の間には数  $\text{pA}$  (ピコアンペア)  $\sim$  数百  $\text{nA}$  (ナノアンペア) ほどの低電流が流れる。導電性カンチレバーとしては、導電性と接触部位での磨耗耐久性の確保するために、例えば、ボロンドープ済みのダイヤモンドコートしたタイプが用いられる。微小電流の検出には STM でのトンネル電流の処理系 (例えば、電流－電圧変換回路等) が利用される。また、AFM の走査速度は  $0.1\text{--}1\text{ Hz}$  程度とし、印加電圧を  $1\text{--}10\text{ V}$  に変化させることにより、表面形状と同時に取得することが可能である。

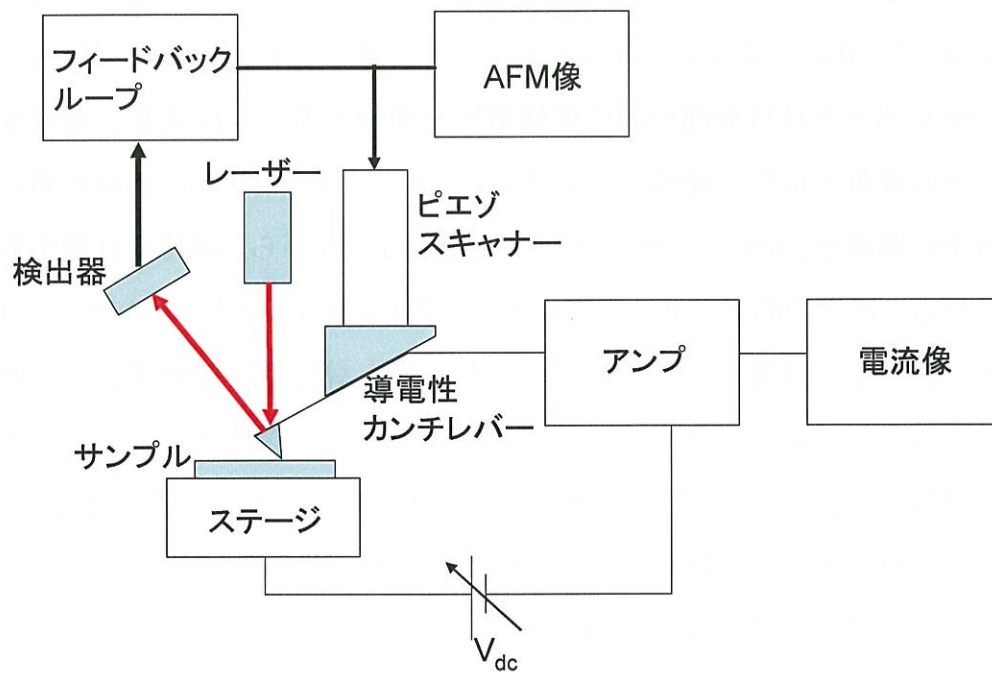


図 2.12 コンダクティング AFM のシステム概要

## 参考文献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Geber, and E. Weibel, Physical Review Letters, 49, 57 (1982)
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Letters 49 (1982) 57.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer: Sci. Am. 253, 50 (1985).
- [4] G. Binnig, H. Rohrer: IBM Journal of Research and Development 30, 4 (1986).
- [5] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett. 56, 930, (1986).
- [6] B. Gotsmann, C. Schmidt, C. Seidel and H. Fuchs: Eur. Phys. J. B, 4, 267, (1998).
- [7] H. Kado, S.-I. Yamamoto, K. Yokoyama, T. Tohda, and Y. Umetani, J. Appl. Phys. 74 (1993) 4354-4356.
- [8] H. Kado, S.-I. Yamamoto, K. Yokoyama, T. Tohda, Y. Umetani, and K. Yano, J. Vac. Sci. & Technol. B12 (1994) 1923-1926.
- [9] T. Nakagawa, K. Ogawa, T. Kurumizawa and S. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L294 (1993).
- [10] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton and C. M. Lieber, Science, 265, 2071 (1994).
- [11] T. Nakagawa, K. Ogawa and T. Kurumizawa, Langmuir, 10, 525 (1994).
- [12] T. Nakagawa and M. Soga, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5226 (1997).
- [13] T. Nakagawa and M. Soga, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 6915 (1997).
- [14] T. Nakagawa, Jpn. J. Appl. Phys., 36, L162 (1997).
- [15] K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 38, L1550, (1999).
- [16] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Noda, K. Ishida, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: Surf. Sci. 516, 103, (2002).
- [17] N. Blanc, J. Brugger, N. F. de Rooij and U. Dürig: J. Vac. Sci. Technol. B 14, 901, (1996).
- [18] S. Watanabe and T. Fujii: Rev. Sci. Instrum 67, 3998, (1996).

- [19] M. Tortonese, R. C. Barret and C. F. Quate: Appl. Phys. Lett. 62, 834, (1993).
- [20] R. Erlandsson, G. M. McClelland, C. M. Mate and S. Chiang: J. Vac. Sci. Technol. A 6, 266, (1988).
- [21] A. J. Boef: Appl. Phys. Lett 55, 439, (1989).
- [22] G. Meyer and N. M. Amer: Appl. Phys. Lett. 53, 1045, (1988).
- [23] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma, M. Longmire and J. Gurley: J. Appl. Phys. 65, 164, (1989).
- [24] T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne and D. Rugar: J. Appl. Phys. 69, 668, (1991).
- [25] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe: Appl. Phys. Lett. 58, 2921, (1991).
- [26] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans: Appl. Phys. Lett. 56, 2001 (1990).
- [27] H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara: Appl. Phys. Lett. 63 1288 (1993).
- [28] S. C. Minne, Ph. Flueckiger, H. T. Soh and C. F. Quate: J. Vac. Sci. Technol. B 13 1380 (1995).
- [29] H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara: Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1288.
- [30] T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne and D. Rugar: J. Appl. Phys. 69, 668, (1991).
- [31] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe: Appl. Phys. Lett. 58, 2921, (1991).
- [32] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans: Appl. Phys. Lett. 56, 2001 (1990).

## 第3章 化学吸着単分子膜の作製と特性評価

### 3.1 緒言

近年、微細加工技術の驚異的な進展に伴い、半導体デバイスの高密度・高集積化が著しい。しかし、微細化がより進みナノメートルスケールになると、加工限界、高価格化などの問題が生じ、根本的な発想の転換が求められている。このような問題を解決するためのアプローチの1つとして、従来の微細化（マクロからミクロへ）の方向とは逆に、原子・分子の組織化・集積化（ミクロからマクロへ）による機能素子を目指した研究が近年急速に盛んになっている。

デバイスの演算機能を担うべき分子素子としてはドナーとアクセプターを $\sigma$ 結合でつないだ分子整流器（分子ダイオード）が1974年に理論的に提案され、現在ではLB膜やSAM膜においてその整流特性が実験的に確認されている[1]。この他にもクラウンエーテルのロタキサンからなる分子ロジックゲートが実際に作製されている[2]。

しかし、こうした機能性分子1つを実際の基板上の電極間に実装し、その特性を観測した例はまだない。このような分子デバイスを構築する上で、基本的かつ重要な問題は、電子機能性分子間の信号伝達をいかに行うか、すなわち、いかに配線するかという点である。しかし機能性分子間をつなぐ原子・分子配線の技術的処方箋が確立されていないことが、分子素子の実現のボトルネックとなっている。分子配線材料として現在最も有望視されているものはカーボンナノチューブである。カーボンナノチューブはすでにその1本の導電率が測定され、半径、螺旋度の違いによる電気特性の違い（金属的または半導体的）や、その接合系における整流特性も観測されている。しかし、分子配線の旗手であるカーボンナノチューブも他の分子との接続が困難なことが知られている。この他に、DNA[3]やポルフィリン環骨格からなる鎖状分子[4]も分子配線材料として期待されているが、大きな成果は報告されていない。カーボンナノチューブが発見される以前から、分子配線材料として注目を集め続けている材料として

導電性高分子があげられる。一般に導電性高分子は分子鎖末端に反応性が高い置換基をもち、他の分子との接続が比較的容易である。そのため分子ダイオードなどの構築や分岐配線も可能であると考えられる。しかも、導電性高分子はフィルム状態においてドーピングを施すことで金属に匹敵する高い導電率を有することが知られており、分子間配線材料の有力候補である。

しかし、導電性高分子は多くが溶剤に対して不溶、あるいは難溶であり、1本鎖を単離することも一般に困難である。また、もし1本だけを単離できたとしても、高分子のもつ大きな内部自由度のために形態がコイル状となる。形態がコイル状になると高分子主鎖の平面性が崩れ、 $\pi$ 電子軌道の重なりが減少し、その結果、1本鎖においてキャリアは局在化し、電気伝導に寄与しなくなる。

## 3.2 自己組織化

自己組織化とは、ある構造と機能を持ったシステムが自然にできるプロセスのことである。元々は、生体のシステムが組織化されていく過程を表現するのに使われていたが、現在では、原子・分子のレベルから宇宙の生成、あるいは人間社会の形成など極めて幅広い階層にわたって適用可能な普遍的な概念として使われている。

本章では、分子が自然の仕組みに従って一定の秩序ある構造を作り出す自己組織化プロセスに焦点を合わせてまとめる。

原子・分子の自己組織化は、物質が準安定状態からより安定な状態へ移る熱力学なプロセスである。自己組織化に働く原子・分子間の相互作用は弱いので、熱平衡状態では外的条件を変えることで可逆的な組織化が可能になる。弱い相互作用を利用することの利点は、たとえ間違った構造単位が形成されたとしても、可逆的な過程で修正されて最終的には最も安定な唯一正しい構造が得られることにある。その意味で信頼性の高いプロセスといえる。

自己組織化は、端的に言えば大がかりな装置を使ったり、人間が労力をかけることなくモノができる省エネルギープロセスである。例えば、所望の構造の

材料は、構成する原子・分子をある条件(常温常圧等)に置くだけで、たとえ不純物が混じっていても正しいパートナーとの協調作用によって唯一正しい構造が得られることになる。しかし、実際には、自己組織化によってこれまで人口的に得られた材料のほとんどは偶然の産物であり、これを材料合成に利用していくのはこれからの課題である。

### 3.2.1 ナノテクノロジーを拓く材料技術

原子・分子の大きさはオングストローム程度であるから、これらによってできる構造はナノメータ (nm) 程度の大きさである。生物は、nm オーダーの構造をたやすく作っている。例えば、核酸(DNA)の2重らせん構造、複数のタンパク質から成る複合酵素、脂質分子で構成される生体膜などである。さらにサイズの大きな例(数十 nm)としては、タバコモザイクウイルス(TMV)がある。このウイルスは、2130 個の同一のタンパク質が自己組織的に集合して形成する円筒状の鞘(さや)の中に核酸(RNA)を収めている。この鞘は試験管中で個々のタンパク質をバラバラにしても、全く同じ鞘を再構成することができるし、核酸を取り込んで元の TMV に戻ることもできる。

原子・分子から組み立てて極微小なものを作る自己組織化プロセスは、現在のエレクトロニクス技術を支えているダウンサイジング技術とは逆のサイジングアップ技術である。近年の微細加工によるダウンサイジング技術の進歩はめざましく、サブミクロンの技術を可能にしてきた。しかし、微細加工に用いるビーム径から 100 nm が限界といわれており、それ以下の微細なパターンニングを可能にするナノテクノロジーが求められている。自己組織化技術は、ナノテクノロジーのブレークスルーを切り開く新しい材料技術として注目されている。

LB 膜は Langmuir (ラングミュアー)–Blodgett (プロジェクト) 膜の略称で、膜を作る方法を開発したアメリカの GE (General Electric) 社の Irving Langmuir とその弟子 Katharine B. Blodgett の名にちなんでいる。

ある種の分子を含む溶液を水面に滴下したとき、その分子が広がって水面に

一種の膜を形作ることがある。この膜の厚みの極限は分子一個のサイズである。この分子は水になじみやすい(親水性)部分と、なじみにくい(疎水性)部分の両方を持っている。この水になじみやすい性質を「親水性」(hydrophilicity)といい、なじみにくい性質を「疎水性」(hydrophobicity)という。このような分子の典型的な分子が、図 3-1 に示したステアリン酸である。親水性部分が水面に接し、疎水性部分が空気の方を向いて並ぶと考えられる。

このように、分子を 1 層だけ並べた膜を単分子という。単分子膜を一枚ずつ固体(基板)表面に移しとる操作を繰り返して膜を累積すると、分子の厚みを単位とする超薄膜を作ることができる。このために単分子膜を基板に移しとる技術が必要である。これがラングミュアープロジェクト(Langmuir(ラングミュアー)–Blodgett(プロジェクト)：LB 法である。LB 法とは、分子次元で構造を制御した分子集合体を基板上に構築する手法ということもできる。

薄膜を作るには蒸着やスパッタリング、あるいは CVD(化学蒸着法)など、いろいろな手法が開発されている。これらは真空装置を用いて試料を加熱したり、イオンビームで衝撃を加えることが必要である。それに対し、LB 法は、常温・常圧という温和な条件で行う薄膜作製法であるため、加熱やイオン衝撃を加えると壊れる分子も薄膜形成することが可能である。

1 つの分子の中に親水基と疎水基の両方をもつ化合物を「両親媒性」(amphiphilic)であるという。両親媒性は、界面活性あるいは表面活性(surface active)ということもある。



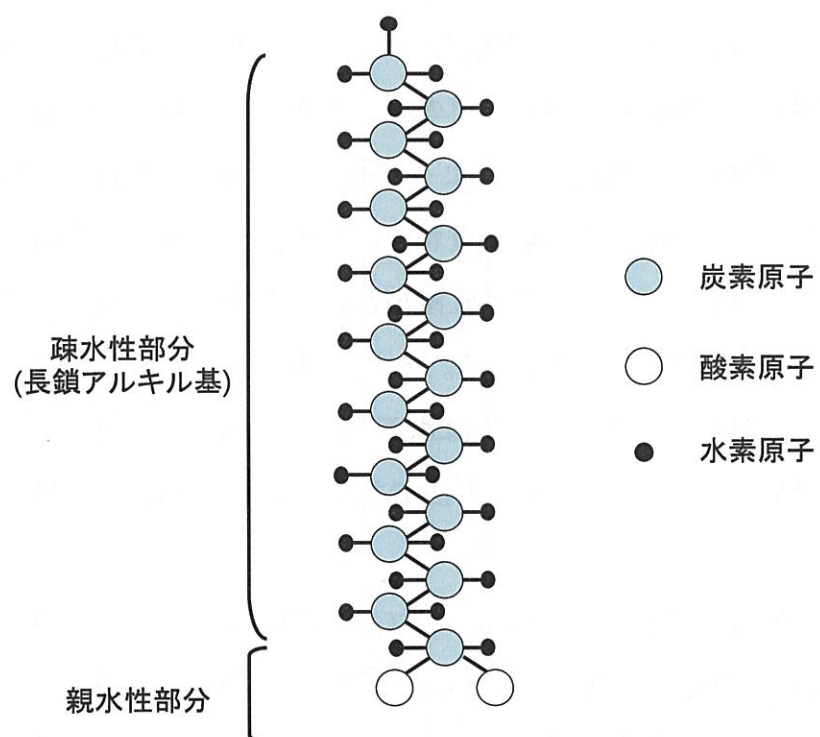


図 3-1 ステアリン酸分子を模式的に表したもの

### 3.2.2 LB 膜の特徴

本節ではLB膜の具体的な構造を説明し、よく似た他の膜系との比較を説明する。LB膜は水面上の単分子膜を横切って基板を水相に出し入れする方法である。いわゆる「垂直浸漬法(vertical dipping method)」で作る。手法を図3-2に示す。基板を引き上げるときに膜が採取される場合や、基板を押し下げるときに膜が採取される場合、さらにこのどちらでも膜が採取される場合がある。このそれぞれに応じて最終的にできる累積膜は、以下に示す3種類の構造のどれかになる。どの単分子膜になるかは、膜の素材となる分子の性質、基板の表面の状態、水相の組成やpH、温度などによって左右される。これらのパラメータを変えることで、分子の向きや、積み重ね方向での分子どうしの相互作用をコントロールすることができる。上記垂直浸漬法は水面を横切って基板を上下させ膜を固体基板上に採取する方法である。一方、「水平付着法(horizontal lifting method)」と呼ばれる方法がある。これは水面とほぼ平行にセットした基板をゆっくりと水面に接触させ、引き上げる方法である。水平付着法の工程を図3-3に示す。

LB膜は、分子同士は固く結びつけられているわけではなく、単に互いに弱く引き寄せあっているだけである。そのため熱的にも機械的にも決して十分に安定とはいえない。これらを実用デバイスに応用するのは致命的な欠点となる。永きに亘る膨大な研究(費用)にもかかわらず、未だ有効な活用がなされていないのが現状である。

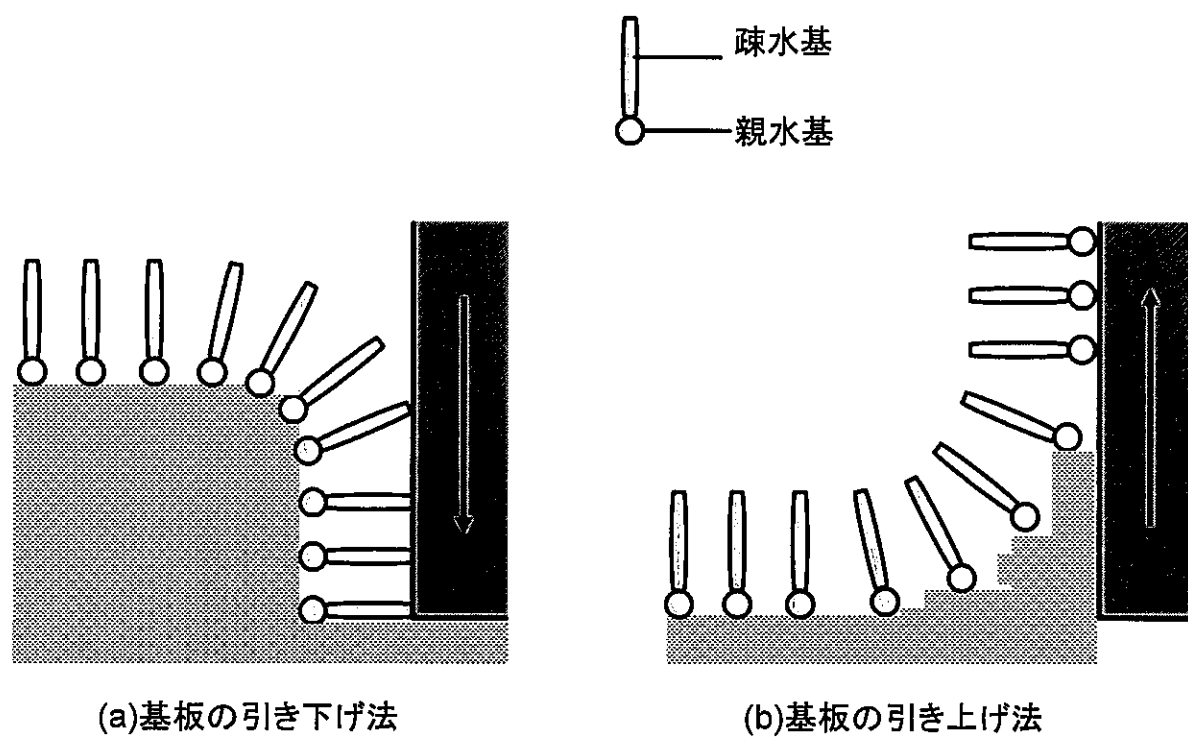


図 3-2 垂直浸漬法による膜の成膜方法

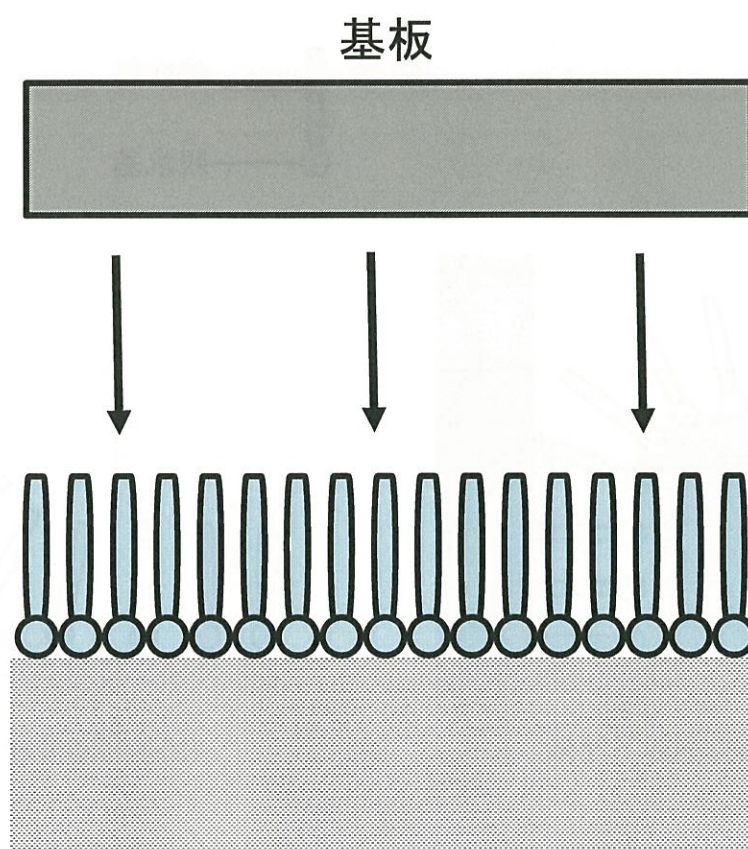


図 3-3 水平付着法による膜の成膜方法

### 3.3 単分子膜の電気物性

#### 3.3.1 はじめに

有機薄膜をエレクトロニクス材料として利用する目的で、LB 膜をはじめとする多くの有機薄膜が作製され、電気特性が測定されている。ナノスケールの分子素子を作る目的で、ナノ構造形成に関しては、本研究以外にも非常に多くの報告がある。ナノ構造の機能測定が、分子素子作製のためにより重要なファクターとなる。特に単分子膜や単一分子の電気伝導性は、薄膜やバルクのものと異なるために詳細な測定が必要である。その理由としては基板金属と分子との間で新しい電子状態を形成し、かつ導電性自体を変化させるからである。SAM(Self Assembled Monolayer) を使って分子の電気伝導を見積もる話は 1993 年から報告されてきている[5]。1996 年に P. S. Weiss のグループの J. M. Tour らが合成した、いわゆる Tour ワイヤー[6]を Insertion 法で、絶縁性のアルカンチオールからなる SAM 膜に導電性分子を埋め込み、その導電性について議論している[7]。分子の STM 像における見かけの高さが本来予想される高さより高いことから共役単一分子でも電気伝導性があるとした。石田らもターフェニル誘導体分子を用いて類似の研究を行い、単一分子だけでなく、分子間の電気伝導性についても計算できる可能性を報告した[8]。原理的には STM 像の高さの差を抵抗に変換することができるので、ここから分子抵抗を計算できるというものである。

しかし STM での分子抵抗測定には限界があり、特に立体障害などで配列しにくい分子の系では単一分子の抵抗計算も難しいことや、厳密な導電性の計算のためには局所的な仕事関数値が必要であるが、この測定値に再現性がないことなどがネックになっている。導電性分子と絶縁性のアルカンチオールの相分離 SAM の STM を用いた局所的仕事関数の測定では、導電性分子部分のほうの仕事関数は大きく、明らかに界面に電荷移動のバリアが存在していることを示している[9]。また STM を用いて単一分子の電気特性を評価した話としては、アルキルダイチオールの SAM の上に金微粒子を付けてクーロンブロッケード、クーロ

ンステアケースを観察した例がある。シリコンなどの単電子トランジスタに比べて、この手法が持っている利点はアルカンチオールなどの分子の誘電率が低いことと微粒子のサイズが数 nm と小さいためにクーロンブロッケードが室温でも観察できるところにある[10, 11]。

また、最近では導電性カンチレバーを用いた AFM での SAM の電気伝導性測定が多数報告されている[12-15]。この手法が分子と金属が接触条件を加味した導電性測定になるため、測定データとしては有効である。また SAM などの単分子膜だけでなく、単一分子の導電性も測定できる[16]。特に導電性分子の場合には、その抵抗値よりも膜の電荷移動係数（通称：ベータ  $\beta$ ）をこの指標として用いている。これは単純にトンネル機構で分子内を電子が通過すると仮定したときに、電流値が分子長（あるいは単分子膜の膜厚）に対して、どれだけ指数関数的に減衰するかということを表した値であり、小さいほど電気伝導性は高いことになる。通常の絶縁性のアルカンチオール SAM で  $\beta$  は  $1.1 \text{ \AA}^{-1}$  であるが、共役分子の SAM でも 0.3 から  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  前後と共役系分子で  $\beta$  は下がるものの、それほど小さくはならない。すなわち共役系分子の SAM といえども、分子自身の導電性は絶縁体から半導体のレベルであって、金属伝導を示すほど大きくない。

また単一共役分子、例えばアルカンチオール SAM に埋め込んだターフェニルメタンチオール分子を導電性 AFM で同様に見積もると、抵抗として  $54 \text{ G}\Omega$  程度となる。単分子膜の抵抗  $55 \text{ M}\Omega$  に比べ、単一分子では電子移動が起こりにくくなっている[17]。分子数の減少が、分子の集合体の電子状態を変えて導電性を変化させていると思われる。ごく最近の論文では、共役分子がある一定の間隔をもって並ぶとバンドを形成するとの計算結果が報告されている[18]。この計算結果は単一分子からナノスケールの分子ドメイン、そして単分子膜と導電性が向上していく様子を示唆している。今後、更に導電性が高いと期待できる分子ではどのようなようになるのかに興味を持たれる。

およそ40年前に、W. A. Little は、長い不飽和ポリエン鎖を持つある種の有機ポリマーにおいて、行列要素と状態密度を実際に見積もり、室温以上でも超電導が起こるはずであるという報告を行っている[19]。しかしながら、現在でも、そのような有機ポリマーにおいて、室温超電導は全く確認されていない。

C. K. Chiang らは、シス型-ポリアセチレンに六フッ化ヒ素をドーピングすることで、室温で当時最高の有機金属である TTF-TCNQ に匹敵する導電度を得たことを報告している[20]。また、電導度の測定でも、ポリマーのバルク表面をゲート電界で励起した状態でなされている場合がほとんどである。

共役結合を含む導電性高分子の製作や電気的特性の研究は数多く為されている。しかし、多くの電導度測定はバルクでなされており、共役結合を含むフィブリルの電導とそれらフィブリル間の電子のホッピングによる電導が含まれている。さらに、共役結合そのものの両端に電極を付け、電導度を直接測定した例はまだ報告されてない。

## 3.4 化学吸着単分子膜

### 3.4.1 まえがき

本節では、本研究の基礎となる化学吸着単分子膜 (Chemically Adsorbed Monomolecular layer: CAMs) の製造方法に関する各種条件とその特性評価について述べる。ここでは、シラン系単分子膜の中でも特にクロロシラン系単分子膜を選択した。選択した主な理由は、LB 膜と異なり、共有結合により強固に結合固定される単分子膜であるからである。理由は、LB 膜のように物理吸着は行わず、化学結合を介する化学吸着により固定されるためである。化学吸着単分子膜に関する研究報告は、すでに J. Sagiv[21-37] や A. Ulman[38-46] らによってなされているが、基礎的な成膜条件や表面方向の導電特性に関する報告は未だない。そこで、最初にクロロシラン系化学吸着単分子膜(以下、化学吸着単分子膜と記載)の基本成膜工程の確立を目指した。

また、化学吸着単分子膜は基板と共有結合した膜である。したがって、基板

表面の状態がその成膜条件に大きな影響を及ぼすものと考えられてきた。そのため、基板表面の水酸基の露出量を変化させて化学吸着単分子膜形成を行い、基板表面の状態と化学吸着単分子膜の密度との関係を調べた。

一方、化学吸着単分子膜は、ナノメートルレベルの超薄膜であるため、その性能の分析評価を従来の方法で行うことは非常に困難であった。そこで原子間力顕微鏡 (AFM) を用いることで化学吸着単分子膜表面に存在する電導経路を導電性 AFM のモードを適用することで、化学吸着単分子膜の伝導度を計測し、検討を行った。

## 3.4.2 基板処理

化学吸着法は、化学吸着分子のトリクロロシリル基と基板表面の水酸基とを反応させて成膜する方法である。したがって、基板の表面状態により成膜状態が著しく異なると考えられた。そこで表面状態の異なるガラス基板を作製し、その基板上に化学吸着単分子膜を作製して状態の変化を評価した。

### 3.4.2.1 試料作製用基板

試料作製用基板には、非導電性の基板としてスライドガラス基板を用いた。まず、表面の有機物を取り除くために、アセトンに浸漬 (15 分間) し、窒素気流中で乾燥させた。次に、基板表面の有機物や金属を洗浄除去するために紫外線照射洗浄 (110°C、15 分間) を行い、ついで、超純水による流水洗浄 (30 分間) を行い、窒素気流中で乾燥させることで表面が親水性になるようにした (条件設定は、接触角形を用いたが、毎回の実験時の判断は目視で行った)。これらの操作により清浄なガラス表面を作製した。次に、表面にきわめて薄い化学吸着単分子膜を作製した。そして基板と化学吸着単分子膜の接触界面の機械的強度が強い膜を得ることができた。



### 3.4.2.2 化学吸着単分子膜と製造工程

化学吸着単分子膜は、図 3-4 に示すように基板表面に露出した化学吸着部位（ここでは水酸基）と、長鎖アルキル基を持つ化学吸着分子末端のクロロシリル基(SiCl 基)との脱塩化水素反応により基板表面上に形成される。化学吸着単分子膜は、膜状となったときに機能を発揮する部位(I)と、基材に結合するための部位(III)と、それらを結合するための部位(II)の 3 つからなる。これらの部位を持つ有機分子が、基材に結合固定されると、お互いの有機分子同士の結合距離や有機分子間の相互作用に応じ、特定の膜構造を有するようになり、それらをもとに機能部位が機能を発揮する。

図 3-5 に工程の順序を示す。乾燥窒素により、湿度 5%以下に制御された雰囲気グローブボックス内で化学吸着分子の称量を行い、化学吸着分子の非水系溶液(溶媒:ピロール 80 重量%、クロロホルム 12 重量%、四塩化炭素 8 重量%)を調整した。その後、グローブボックス内にビーカー、シャーレ等の容器を入れ、十分に乾燥雰囲気にさらし、上記の化学吸着溶液を適量入れた。次に、前記の化学吸着溶液内に基板を浸漬し、基板表面で脱塩素化水素反応を行い、化学吸着単分子膜の作製を行った。さらに基板上の化学吸着単分子膜表面に物理吸着している余分の化学吸着分子を洗浄除去するため、乾燥雰囲気下で、クロロホルムに基板を浸漬し、攪拌洗浄した(通常のクロロホルム洗浄では完全な除去を行うため、クロロホルム槽を 2 つ用意し、それぞれ 15 分間の攪拌洗浄を行った)。最後に、乾燥雰囲気下から基板を取り出した後、基板を水洗いし、基板と化学吸着分子および化学吸着分子同士の共有結合を完全なものとした(通常の水洗では、超純水の流水洗浄を 15 分間行った)。

本研究では、1,1,1-トリクロロ-12-ピロリル-1-シラドデカン N-[11-(trichlorosilyl)undecyl]pyrrole(PNN)を用いた化学吸着(CA)法と電解酸化重合法により、共役結合を含むポリピロリル基を形成した。図 3-6 にポリピロリル基を取り付けた構造断面図を示す。さらに詳細な化学吸着単分子膜の分子構造の断面図を図 3-7 に示す。

化学吸着単分子膜の作製方法として、ピロリル基を含むアルカンチオール<sup>1</sup>の自己組織化膜（SAMs）に関する報告[47, 48]があるが、アルカンチオール<sup>1</sup>の自己組織化膜は、電解酸化重合を行えるほど耐久性を備えておらず、また、ガラス板のような絶縁物の上に形成することは不可能であるので、採用できなかった。また LB 膜についても同様の理由で採用できなかった。

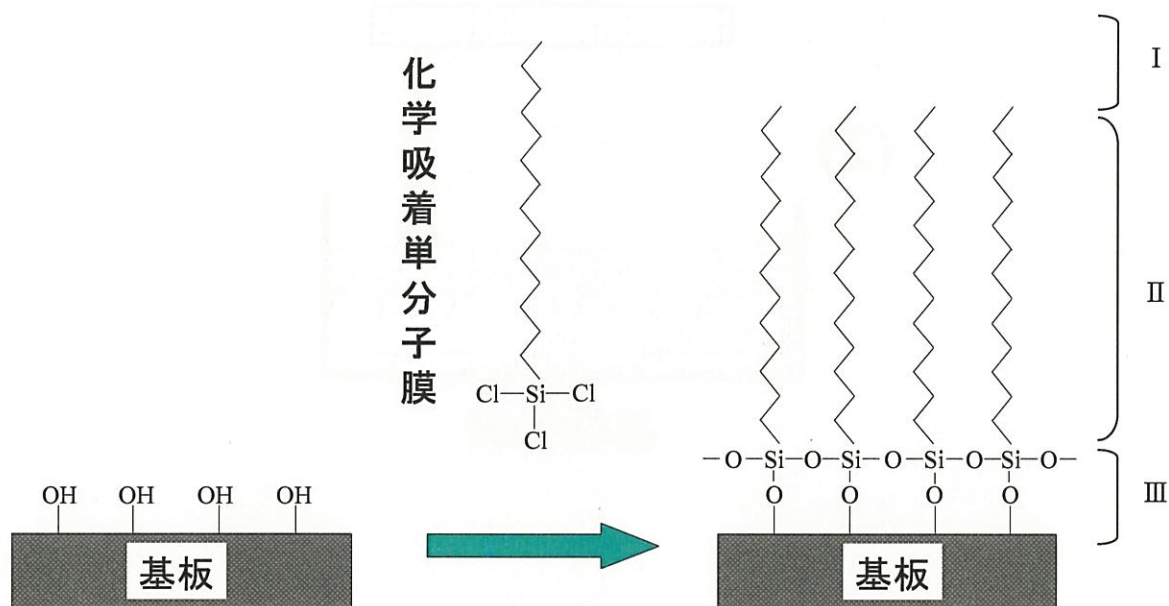


図 3-4 化学吸着単分子膜の成膜方法

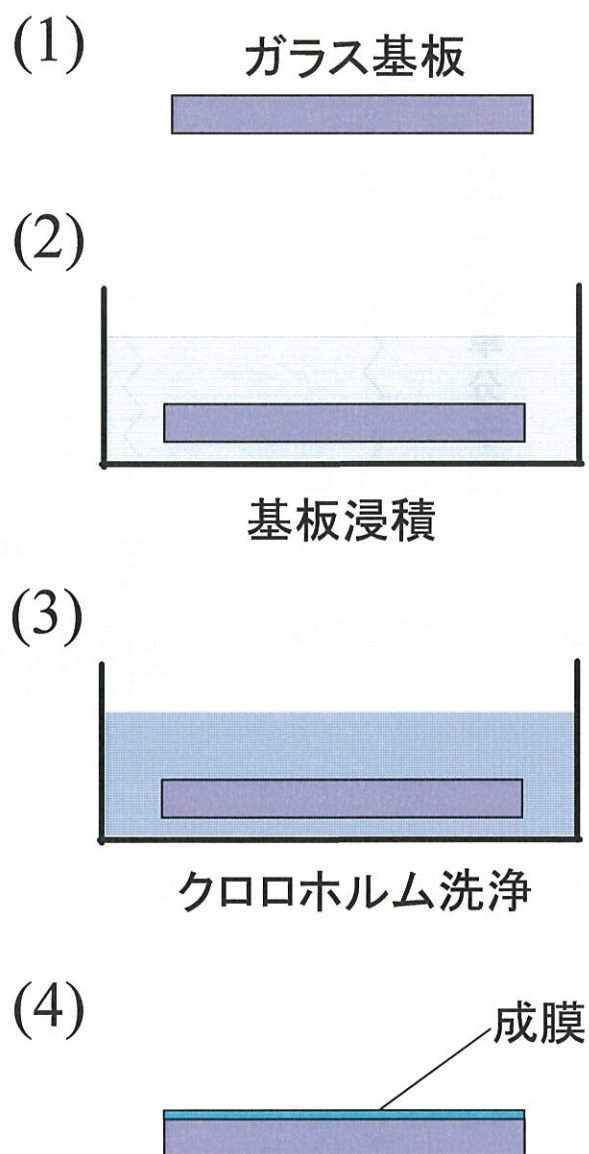


図 3-5 化学吸着単分子膜の成膜プロセス

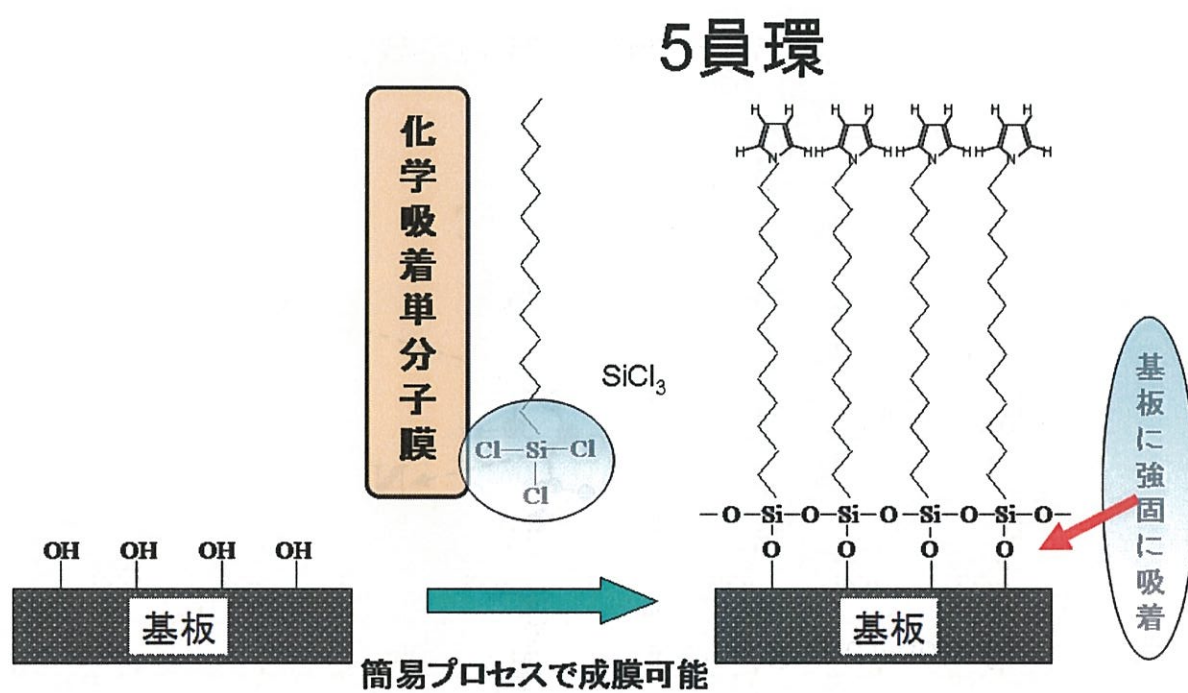
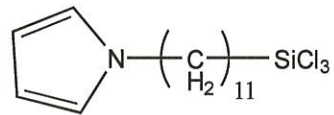


図 3-6 化学吸着単分子膜の膜状時に機能を発揮する部位(ピロール部位)



N-[11-(Trichlorosilyl)undecyl]pyrrole

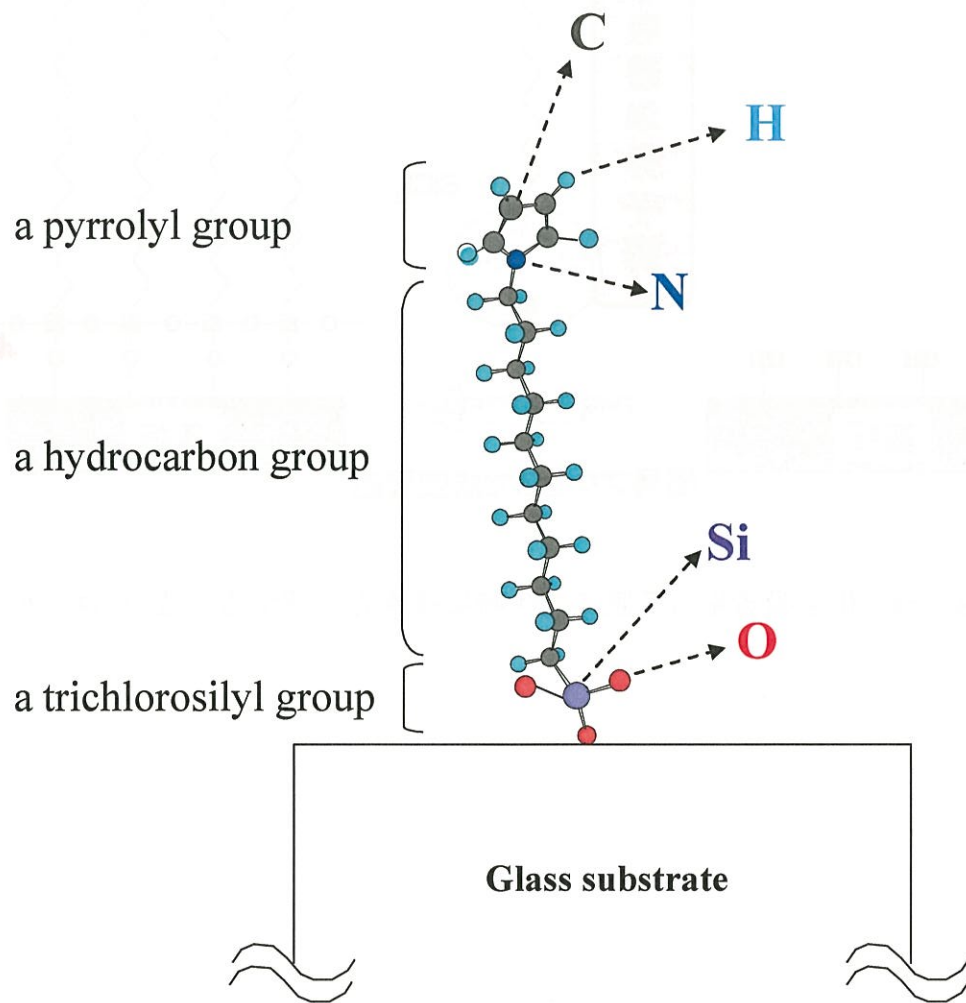


図 3-7 長鎖分子(PNN) 1 本の断面図

### 3.4.2.3 試料の透過率測定

図 3-8 にガラス基板上に製膜した単分子膜の透過率測定結果を示す。比較のために、ガラス基板のみの透過率測定も行った。両試料の測定結果から明らかなように、透過率 90% を維持することがわかった。また図 3-8 内に 2 枚の写真を添付した。向かって左の写真は、ガラス基板のみを撮影したものであり、右の写真はガラス基板上に化学吸着単分子膜を製膜した試料である。目視では透過率の違いを判断することは極めて難しく、化学吸着単分子膜とガラス基板の透過率差は、ほとんど皆無であることがわかる。

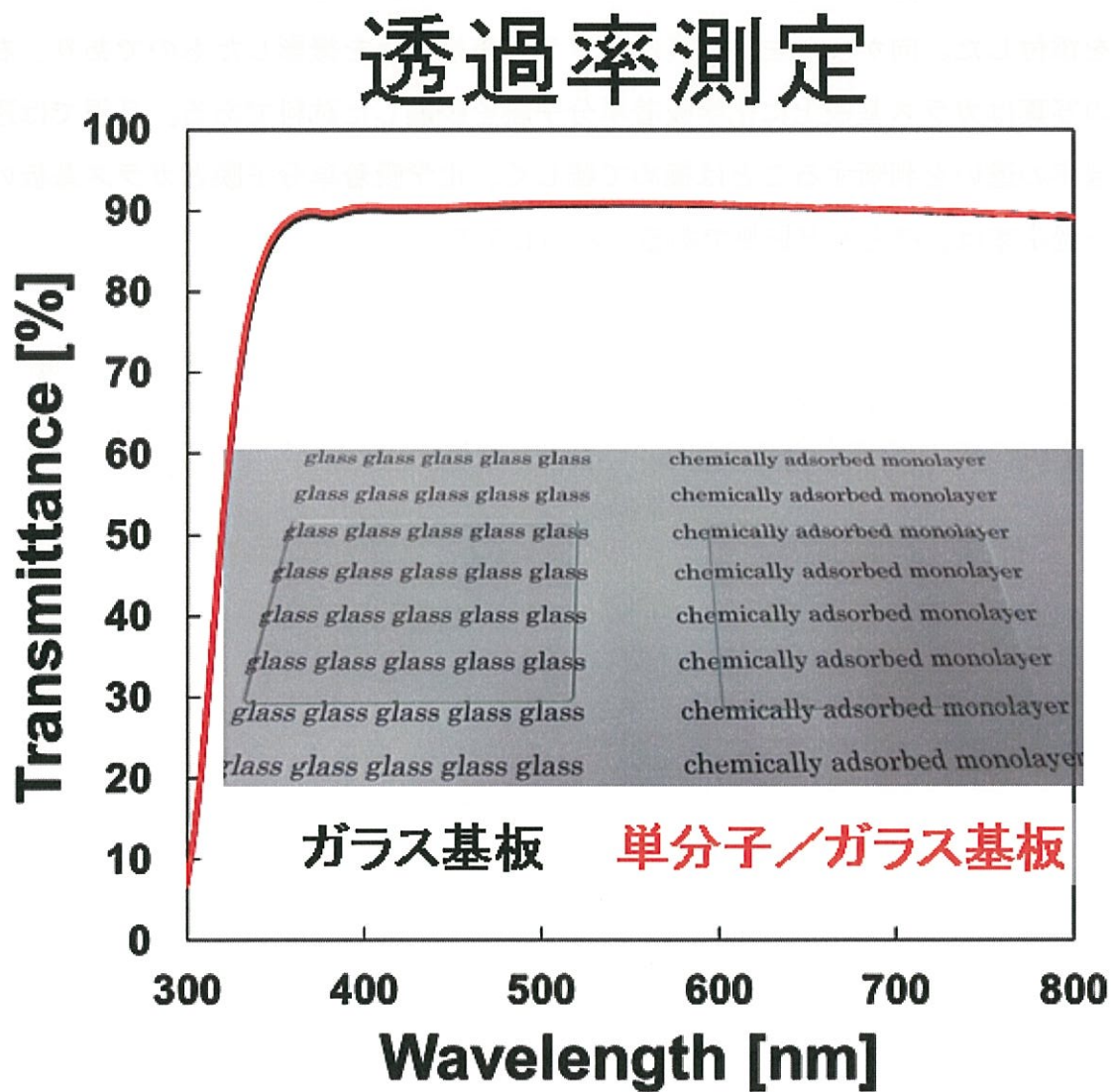


図 3-8 ガラス基板上に製膜した単分子膜の透過率測定  
(ガラス基板の透過率と比較)



### 3.4.3 電解酸化重合

試料作製から電解酸化重合までの工程を以下に示す。化学吸着単分子膜（CA膜）は、2つの平行したギャップ 2 mm の Pt 電極が形成されたテンパックス<sup>R</sup>ガラス板（26×75×1.1mm<sup>3</sup>）上に PNN を用いて作製した。吸着された PNN 分子は、基板表面に化学結合している。さらに、製膜工程で洗浄溶媒から引き上げることで、基板面内で電極の長手方向に対して約 45 度方向に PNN 分子を配向させた。単分子膜が形成されたことは、外部多重反射赤外分光法（MER-IR）[49]によって確認した。CA 法と配向法は既に報告されており[50, 51]、CA 法を用いれば、水酸基のような活性水素を含む基板表面に化学吸着単分子膜を形成できることが実証されている[52]。また、成膜工程で洗浄溶媒から引き上げると、吸着された分子が引き上げ方向に配向する。

次に、超純水中において、室温で 2 つの Pt 電極間に直流電圧 10V を印加して、電解酸化重合をほぼ 3 時間行った。図 3-9 に実験工程を示す。電界酸化重合後、化学吸着単分子膜表面のピロール基同士が  $\pi$  電子共役結合を形成することを目的としたものである。

図 3-10 に電界酸化重合で得た結果を示す。M. Satoh らは電気化学重合を種々の電解質を用いて水溶液中で行っている[53]が、本研究では電解酸化重合時に電解質がドーピングされることを避けるため、今回の実験は超純水中で行った。まず、化学吸着単分子膜を製膜していない Pt 電極付きガラス基板に、超純水を滴下し、10 V を印加した。3 時間ほどの通電を行った結果、0.1 mA から電流値が増えることはなかった。超純水中を電流が流れた程度であったと考えられる。

次に単分子膜を製膜した Pt 電極付きガラス基板に超純水を滴下し、先ほどと同様の実験を行った。電解酸化時の電流は、電解酸化重合時間が 1.0 時間に至るまで、0 mA から約 3 mA まで徐々に増加した。そして、1.0 時間を過ぎた辺りから、超純水中で、数分から数十分の間隔で 2 mA から 20 mA までの増減があった。試料の電極幅は 20 mm で、共役結合部の厚みは約 0.4 nm なので、電導度は最大電流値（30 mA）のとき、約  $10^3$  S/cm となる。なお、この場合、電界は Pt

電極の長手方向に対して垂直に印加されるため、電解酸化重合が進行しているのであれば、電気伝導に寄与するポリピロリル基の共役結合は、基板上で+電極から-電極方向に自己組織的に成長すると考えられる。そこで、電極間の吸着された分子が部分的に重合し、電氣的な通路が2つの電極間を接続するように形成されたのではないかと考えた。

図3-11に電界酸化重合後の $\pi$ 電子共役結合の模式図を示す。図3-11(a)は、電界酸化重合前の化学吸着単分子膜の表面状態を表しており、特に隣同士の有機分子が結びついている状態ではないことがわかる。一方、図3-11(b)は、 $\pi$ 電子共役結合をしており $\pi$ 電子共役部が重なり合っていることを表している。

そこで導電性 AFM を用いて、電氣的な通路探索とその場所での電導度測定を行った。図3-12に導電性カンチレバーを用いた単分子膜の観察方法を示す。導電性 AFM 装置を用いると、形状像と電流像を同時に且つ同じ場所で測定可能なことが報告されている[54-65]。電氣的な通路において、まず始めに、+電極に接した領域で、導電性の単分子膜を発見することを検討した。図3-12では、 $\pi$ 電子共役結合した導電性パス直上付近に導電性カンチレバーがセッティングされている状態を示している。しかし、実際には、化学吸着単分子膜は図3-8で既に示したように高透過率をもつ透明膜であるため、目視で共役結合部に意図してカンチレバーをセッティングすることは不可能である。何度も何度も場所(領域)を変え、導電像を取得していくことで、 $\pi$ 電子共役結合部分を探し当てることになる。探索に相当な時間を要することを追記しておく。

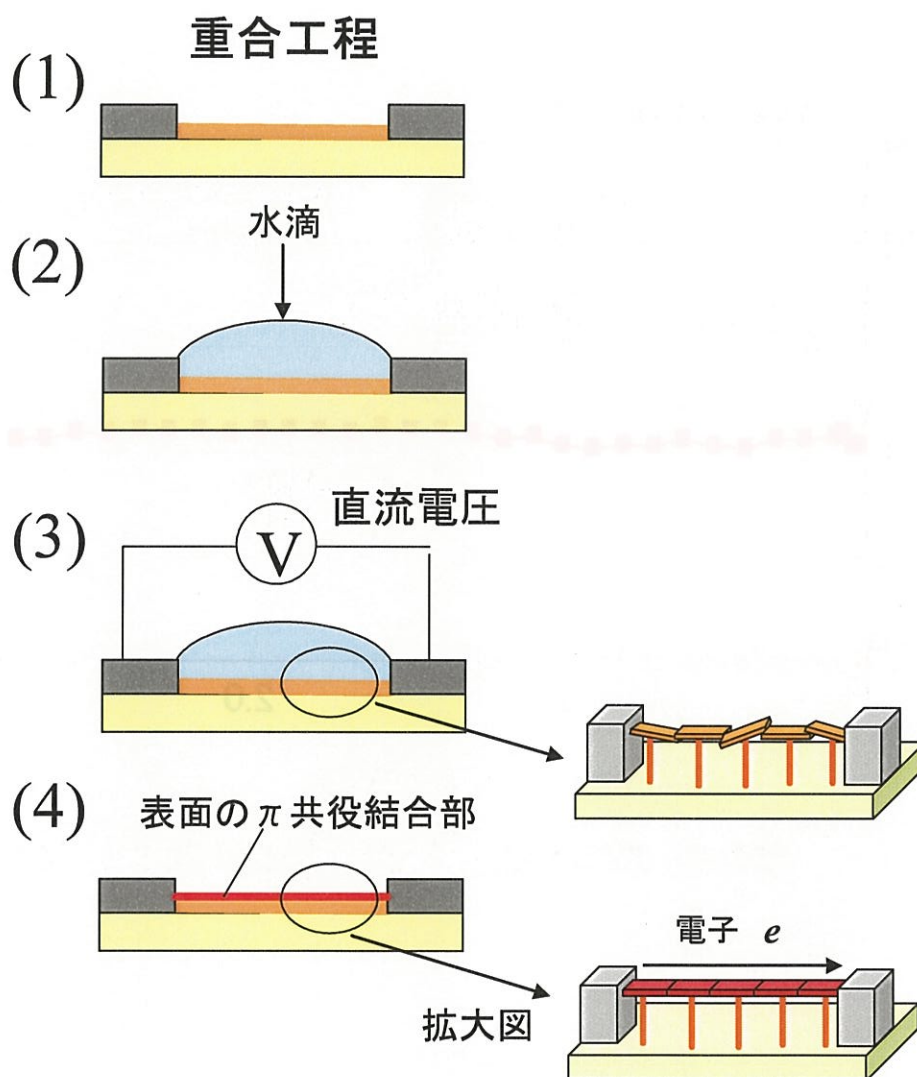


図 3-9 化学吸着単分子膜の電解酸化重合前後の模式図

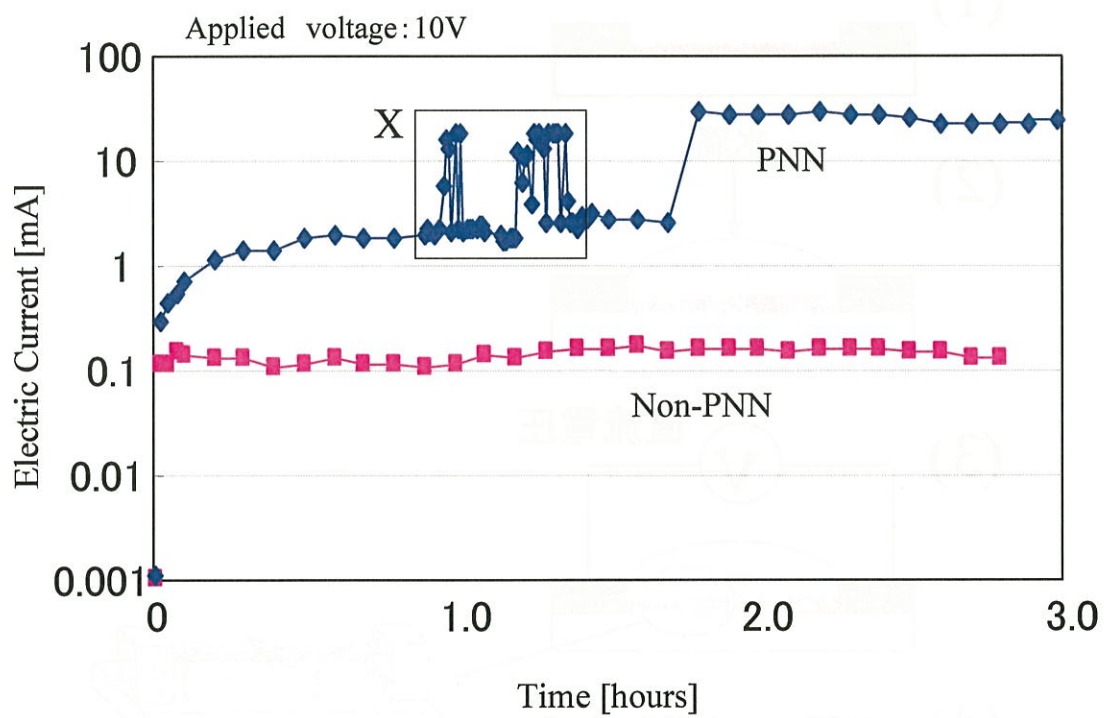


図 3-10 PNN の電解酸化重合時間に対する電流値変化

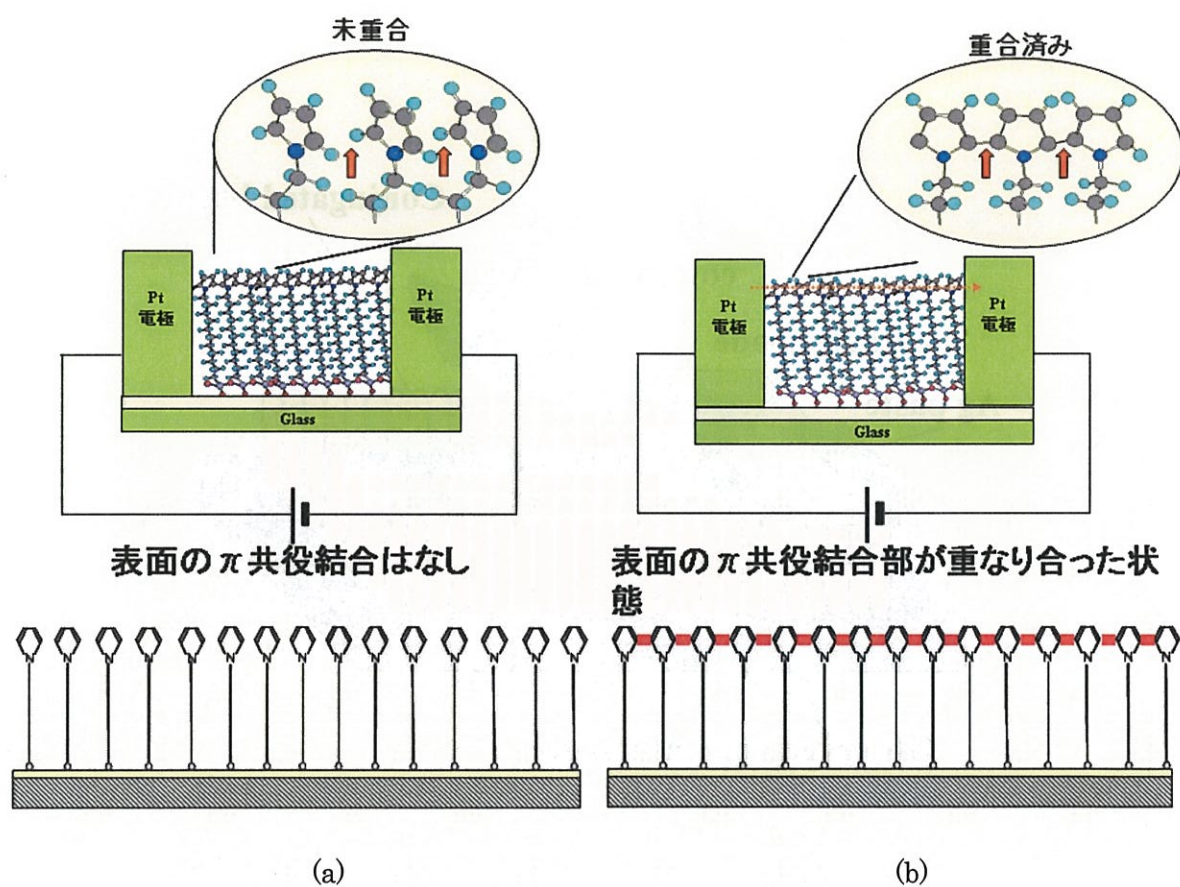


図 3-11 電界酸化重合後の $\pi$ 電子共役結合の模式図

- (a) 単分子表面の $\pi$ 電子共役結合が存在していない状態,
- (b) 表面の $\pi$ 電子共役結合が重なり合った状態

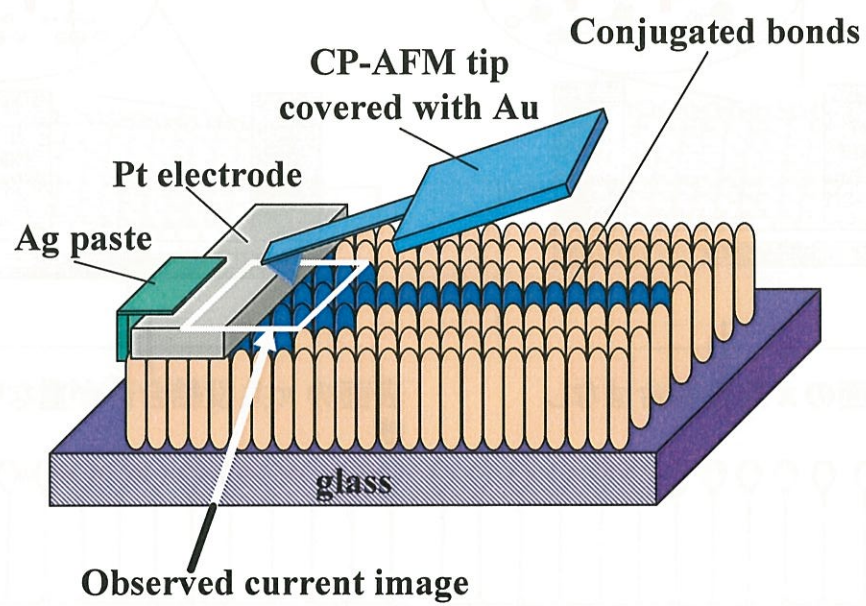


図 3-12 導電性カンチレバーを用いた単分子膜の観察

図 3-13 は、AFM で得られた  $10\ \mu\text{m}$  角領域の形状像(a)と、同時に同じ場所で測定した摩擦像(b)、そして電流像(c)を示している。紙面の上側に+電極が存在している。(a)形状像では、図中内に記した①と②の領域で特に目立つ段差は存在しなかった。Au でコートされた AFM チップを用いて得られた摩擦像(b)でも、①と②で顕著な摩擦係数の差は見られなかった。

そこで試料と Au コート探針と Pt 電極間に数 mV の電圧を印加し電流像を取得するようにした。電流像からわかるように PNN 単分子膜の高電導度部分①' と、PNN 単分子膜の全く電気を通さない部分②' の境界がはっきりと区別できた。さきほど述べたように AFM で得られた形状像(a)では、PNN 単分子膜で重合された部分①と重合されていない部分②の境界は明確ではない。ここで、電流像における高電導度部分①' と全く電気を通さない部分②' の違いは、単分子膜の電導度の違いによって引き起こされており、おそらく、PNN 単分子膜の重合、未重合に相当するものと考えている。参考のため、(c)の矢印部分の断面プロファイルを(d)に示す。重合された部分と重合されていない部分の電流値  $100\ \text{nA}$  以上が流れていることが確認できた。

Au でコートされた AFM チップを用いて、室温、空気中で重合した部分①' の中央部の電導度測定を試みた。伝導度の測定結果を図 3-14 に示す。実際の測定では、Pt 電極 (+) と Au でコートされた Tip (接地) 間の印加電圧が  $0.64\ \text{mV}$  の時、電流は  $100\ \text{nA}$  を越えて大きく振り切ることがわかった。ここで示した  $100\ \text{nA}$  は、本研究で用いた AFM 装置の最大測定能力であり、実際の値は、それを大きく超えていると思われる。そこで、仮に測定電流を  $100\ \text{nA}$  とすると、抵抗は  $6.4\ \text{k}\Omega$  となり、電気通路のサイズは、断面積が約  $40\ \text{nm}^2$  (大きく見積もってもチップの直径は  $100\ \text{nm}$ 、共役結合の厚みは約  $0.4\ \text{nm}$  である) で、Pt 電極までの長さは  $100\ \mu\text{m}$  であるので、計算上の電導度は  $10^6\ \text{S/cm}$  をはるかに超えることになる。この値は、ドーピングを行っていないにもかかわらず、金属の中でも Pt や Au の電導度程度であることがわかる。

Pt 電極とチップ間の測定域すべての PNN 分子が電極に対して垂直方向、すな

わち電界重合時の電界方向に重合していたとし、Pt 電極と Au で覆われた Tip 間を結ぶ共有結合鎖の最大数が仮に 1000 本あったとすると、共有結合鎖 1 本当たりの電流値は 0.1 nA となる。しかしながら、実際には、電流値が 100 nA を超えて大きく振り切っていたこと、さらに、その 1000 本全てが Pt 電極とチップ間を接続していたとは考えにくいので、共役結合鎖 1 本当たりその数倍～数千倍の電流が流れていた可能性も考えなければならない。その場合、考えられ得る電気通路は、概念的には図 3-15 で示したものになる。ここでは、PNN 単分子膜内の電気伝導に寄与する分子導線（共有結合を含むポリピロリル基）を模式的に分子レベルまで拡大して示している。

一般的な薄膜をさらに薄くしていくと面内方向の密度の低下は避けられないと考えられる。超薄膜が世に実現するとすれば、ひじょうに低密度でポーラスな薄膜となるはずである。しかし、ここで扱っている化学吸着単分子膜は、体積ではひじょうに薄いというデメリットはあるものの、面内密度に関しては高密度となることから、共役結合を行うには有利であると考えられる。化学吸着単分子膜の面内(表面)方向に電子が動けるということは、少なくともバルクレベルの材料の密度を維持した(あるいはそれ以上)超薄膜であるということがいえる。化学吸着単分子膜は、バルクレベルの材料では期待できない特性を持った電子伝導が可能であると考ええる。

### 3.4.4 導電性 AFM を用いた導電率の計算結果

図 3-16 は、2 つの Pt 電極間の存在する導電パスの導電率を求めたものである。装置は導電性 AFM を用いた。カンチレバーをアースとし、一方の Pt 電極に銀ペースト経由で電圧を 0.64 mV 印加した時に電流 100 nA が流れた。よって抵抗値を計算すると 6.35 k $\Omega$  となる。導電性探針の先端曲率半径は 100 nm であるため 200 nm の線幅に電流が流れると仮定した。また単分子膜のピロール部位の厚み 0.4 nm を用い、導電パスの長さは Pt 電極から 100  $\mu\text{m}$  離れた距離に探針があるため、図 3-16 のように導電率は  $1.97 \times 10^6$  S/cm の結果を得た。導電性探針と



ピロール部位の接触抵抗や、Pt とピロール部位の接触抵抗が比較的高いことを予想しても  $10^6$  S/cm を超える高導電率を得る結果となった。

そこで、よく調べられている金属材料であり、今回の実験でも電極に用いている Pt の導電率を同様の実験系を用いて計算した。選択した Pt 材料を配線状にパターンニングすることで、PNN 膜との比較を行った。Pt の配線寸法は、長さ 2 mm・幅 30  $\mu$ m・厚さ 50 nm とし、導電性 AFM を用いて同様の方法で測定を行い、導電率を算出した。得られた結果を図 3-17 に示す。得られた導電率の値は、 $1.33 \times 10^6$  S/cm であり、一般的な Pt の室温での導電率は約  $1 \times 10^5$  S/cm であることを考慮すると、1 桁高い結果であるが PNN 膜の導電率と同様な値を示す結果となった。1 桁高い結果が算出されたのは、探針先端の直径 200 nm を導電パスの幅としたが、導電性探針と Pt 電極間の端部効果は無視できない可能性がある。導電性探針と Pt 電極間の電気力線は均等に垂直に走っていないとすると、導電性パスは当初目論見の 10 倍の 2000 nm 程度あると考えれば、抵抗率が  $7.5 \times 10^{-6}$   $\Omega$  cm となり、導電率  $\sigma$  が  $1.33 \times 10^5$  S/cm となる。

いずれにしても、膜厚 0.4 nm の化学吸着単分子膜と、膜厚 50 nm の Pt で導電率が極めて近い結果を得たことは事実である。極薄の PNN 膜の電気特性が極めて良好であることを示唆していると考えられる。

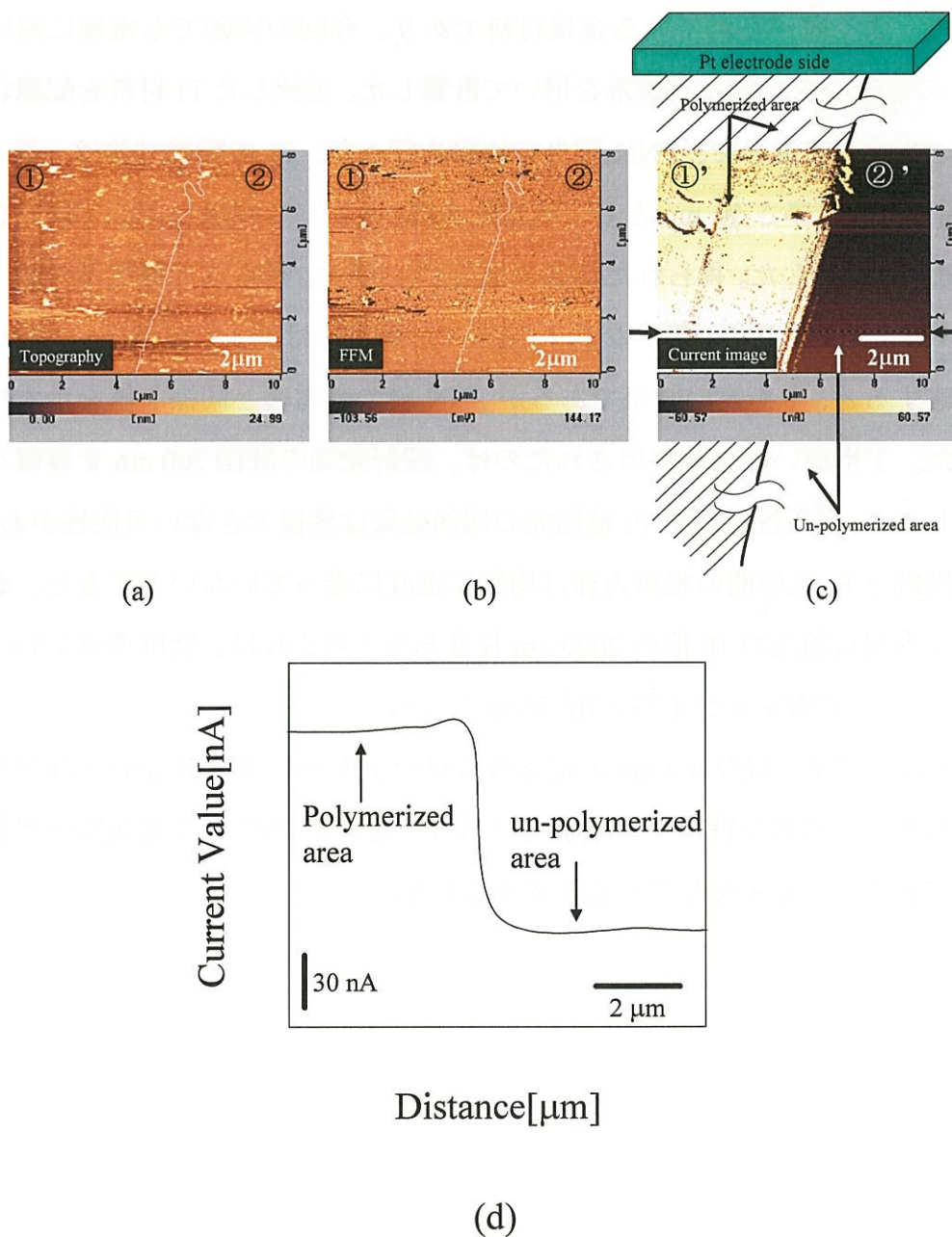


図 3-13 導電経路付近の形状像(a), 摩擦像(b), 電流像(c)と電流像のプロファイル(d)

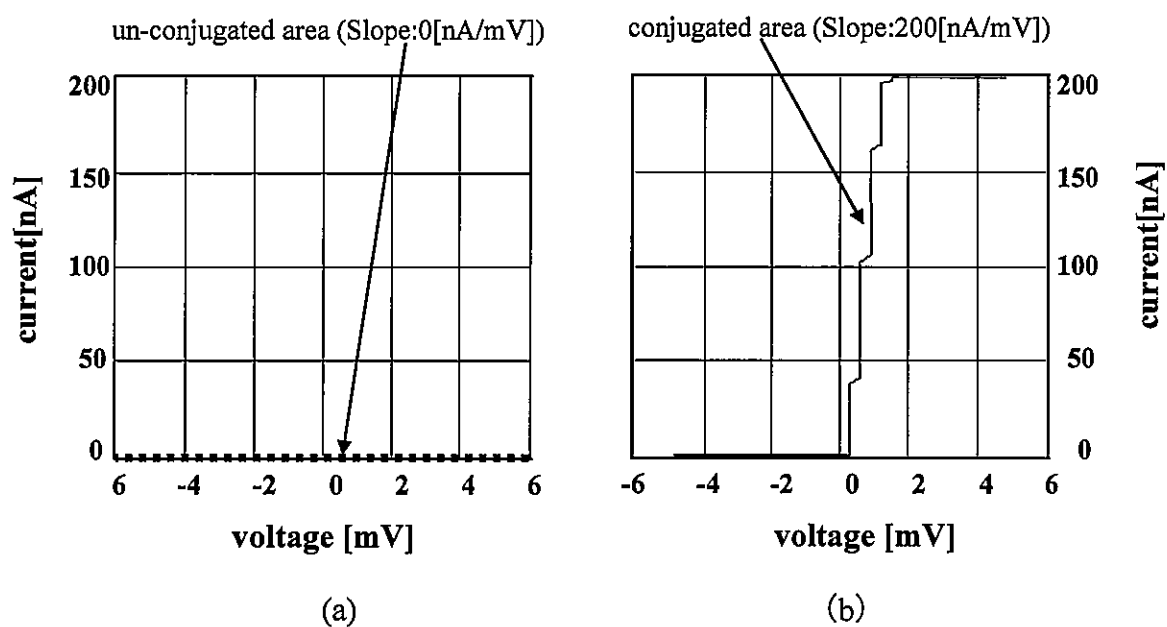


図 3-14 AFM を用いた PNN 単分子膜の電流－電圧特性  
 (a)重合前の化学吸着単分子膜 (PNN)  
 (b)重合後の PNN

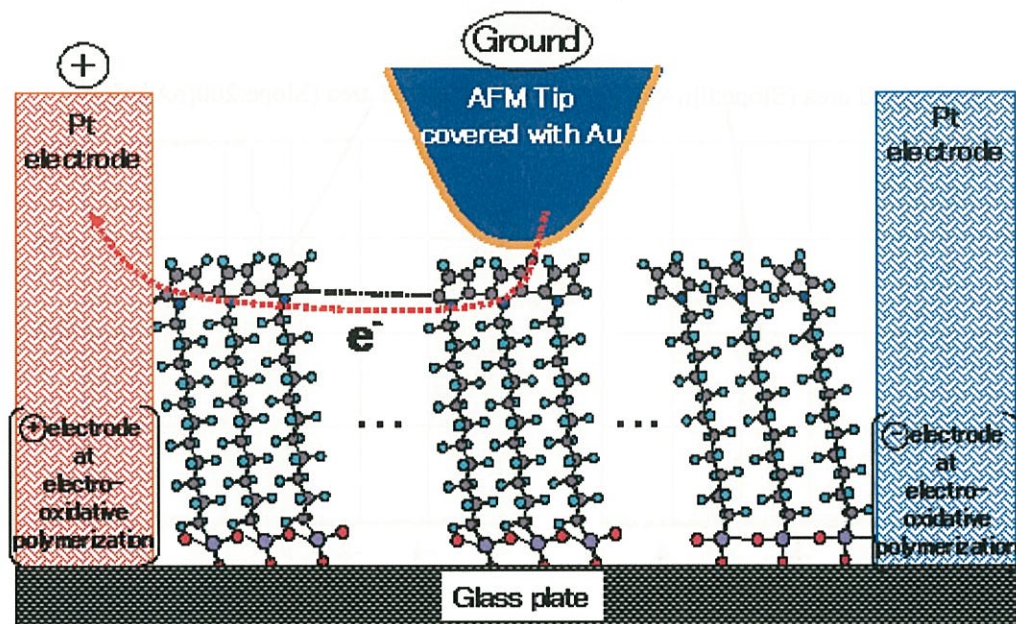


図 3-15 電極間に存在する PNN 単分子膜の拡大図と電気伝導経路  
(0.4nm のピロリル基のみに電流が流れる)

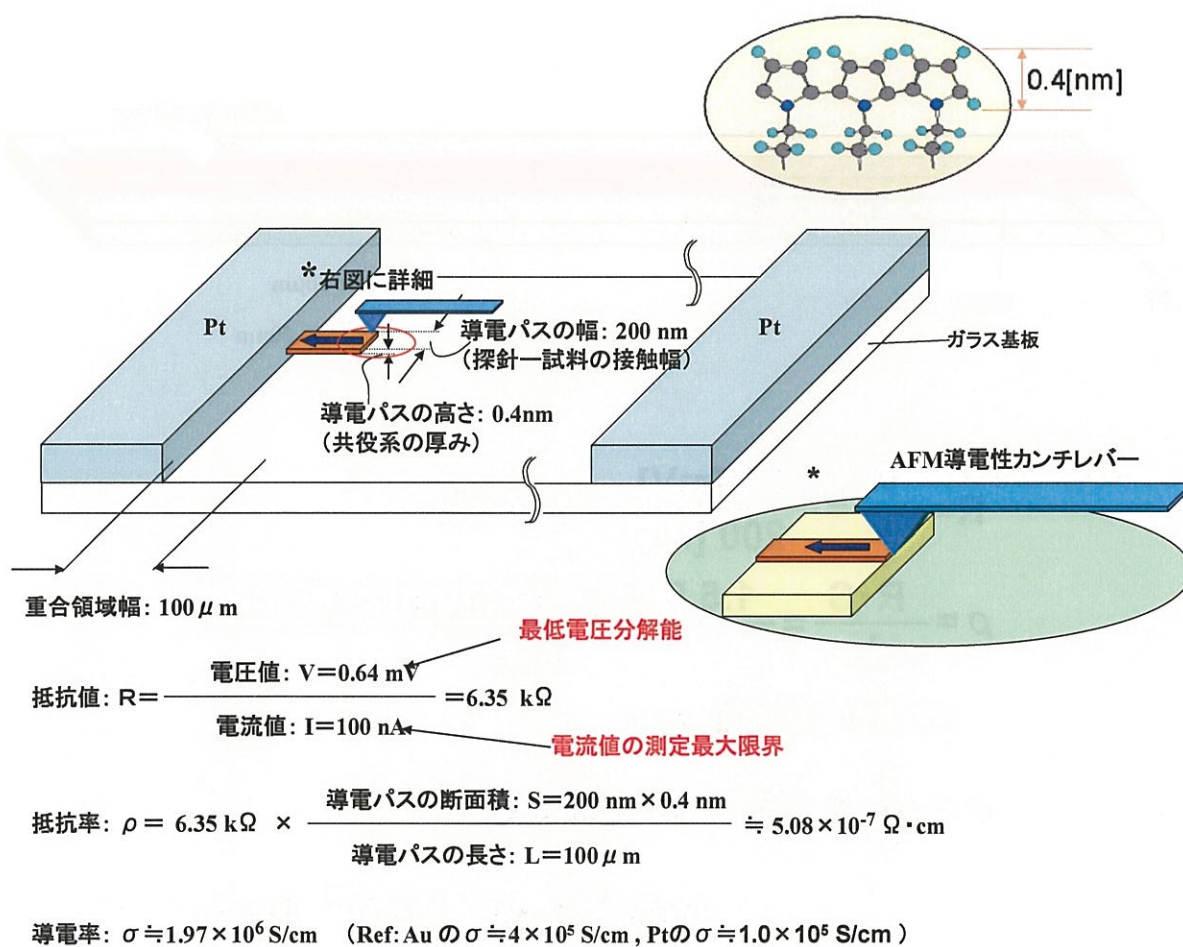
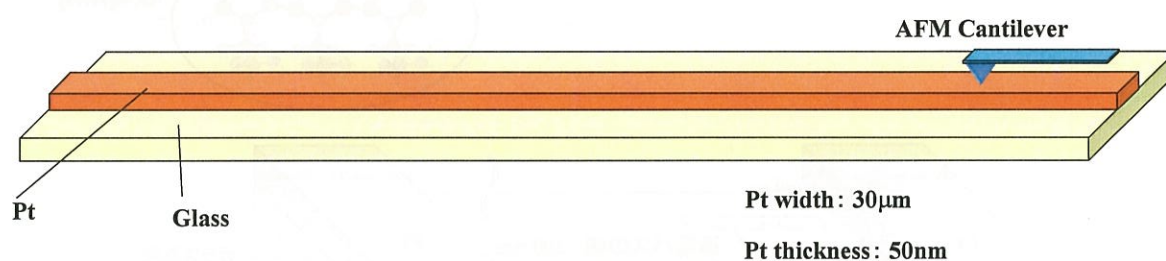


図 3-16 PEN 導電パスの抵抗値(導電率)測定



$$R = \frac{V}{I} = \frac{0.3 \text{ [mV]}}{200 \text{ [nA]}} = 1.5 \text{ k}\Omega$$

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L} = \frac{1.5 \text{ [k}\Omega\text{]} \times 200 \text{ [nm]} \times 50 \text{ [nm]}}{2 \text{ mm}}$$

$$= 7.5 \times 10^{-7} \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 1.33 \times 10^6 \text{ [S/cm]}$$

$$\text{Bulk Pt: } \sigma = 1 \times 10^5 \text{ S/cm}$$

図 3-17 白金配線の抵抗値 (導電率) 測定

### 3.4.5 ピロールメッキ

電解酸化重合後、単分子膜が透明であることから導電パス領域と非導電パス領域の位置を瞬時に確認することが難しいことは前節で述べた。そこで導電パス部分を修飾することで、瞬時に可視化することを考えた。ピロール溶液中で電解メッキを行い、化学吸着単分子膜の導電パスと2つのPt電極上にピロールを電着させた。図3-18に電解メッキの手法の外観を示す。2つのPt電極が製膜された化学吸着単分子膜付きガラス基板が図3-18中の右側にセッティングされている。左側にはPt板を陽極板として用いた。本手法はピロールメッキに限らず、例えばNiなどの金属メッキでも導電パスを可視化できることを確認した。

図3-19(a)にメッキ後に可視化された導電パスの模式図を示す。Pt電極間には限られた本数の導電パスが確認された。導電パスの光学顕微鏡写真の一例を図3-19(b)に示す。Aは、電解酸化重合の時に+(プラス)電極であり、Bは-(マイナス)電極であった箇所である。Cは導電性パスのない領域である非導通部分であった。また、D、Eは導電パスと思われる線幅100  $\mu\text{m}$ ほどのラインである。Eにおいては、推定ではFの部分まで導電性パスは伸びる予定であったと考えている。特にGについては+電極から-電極へ導電パスのブリッジが形成されていると考えることが出来る。導電性パスがPt両電極を跨ぐことで、電界酸化重合は進まなくなるはずである。このことから電界酸化重合を行うことで、ほぼ1本程度の導電パスが形成され则认为られる。何度かピロールメッキの実験を行ったが、Gのように必ずまっすぐに進む線ばかりではなく、時には電極Bまでジグザグ形状で導電パスが進むものがあつた。また途中から2本に分かれて電極Bに到達している結果もしばしば観察された。これは化学吸着単分子膜がガラス基板上に均一もしくは一様に製膜されていないときに、導電性パスの進む線の方法が微妙に軌道修正されるものと思われる。

上記は、PNN膜の単分子一本は、長さが2 nmとひじょうに短く剛直であることから、すぐ隣の単分子と共役結合できる確率が決して高くないことを示唆している。つまり飛び飛び(不連続)に $\pi$ 電子共役結合していることも予想すべきで

ある。図 3-19(c)に化学吸着単分子膜の導電性がある部分上に、ピロールメッキ膜が製膜された断面図を示す。両白金(Pt)電極と導電性を持った PNN 膜部分にのみ、ピロールメッキが製膜されていることを示している。本実験結果から、併せて非導電性 PNN 部分にはピロールメッキによる製膜がされていないことが理解できる。



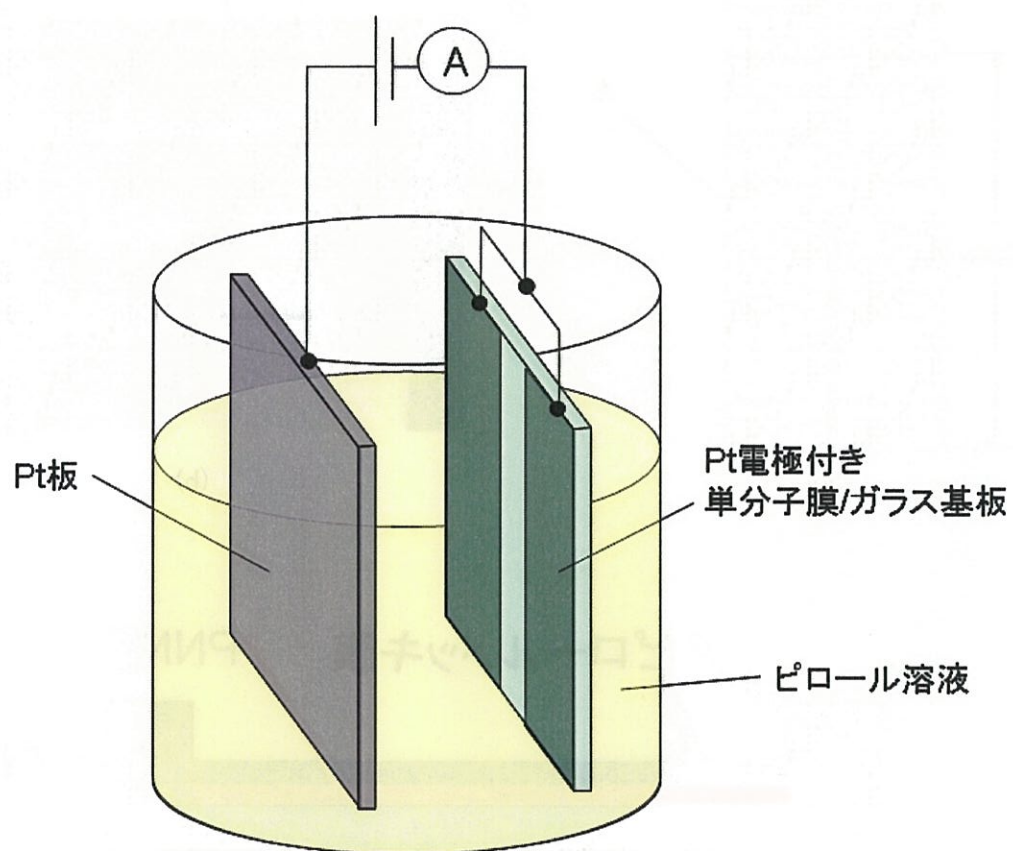


図 3-18 ピロール溶液を用いた電解メッキの手法

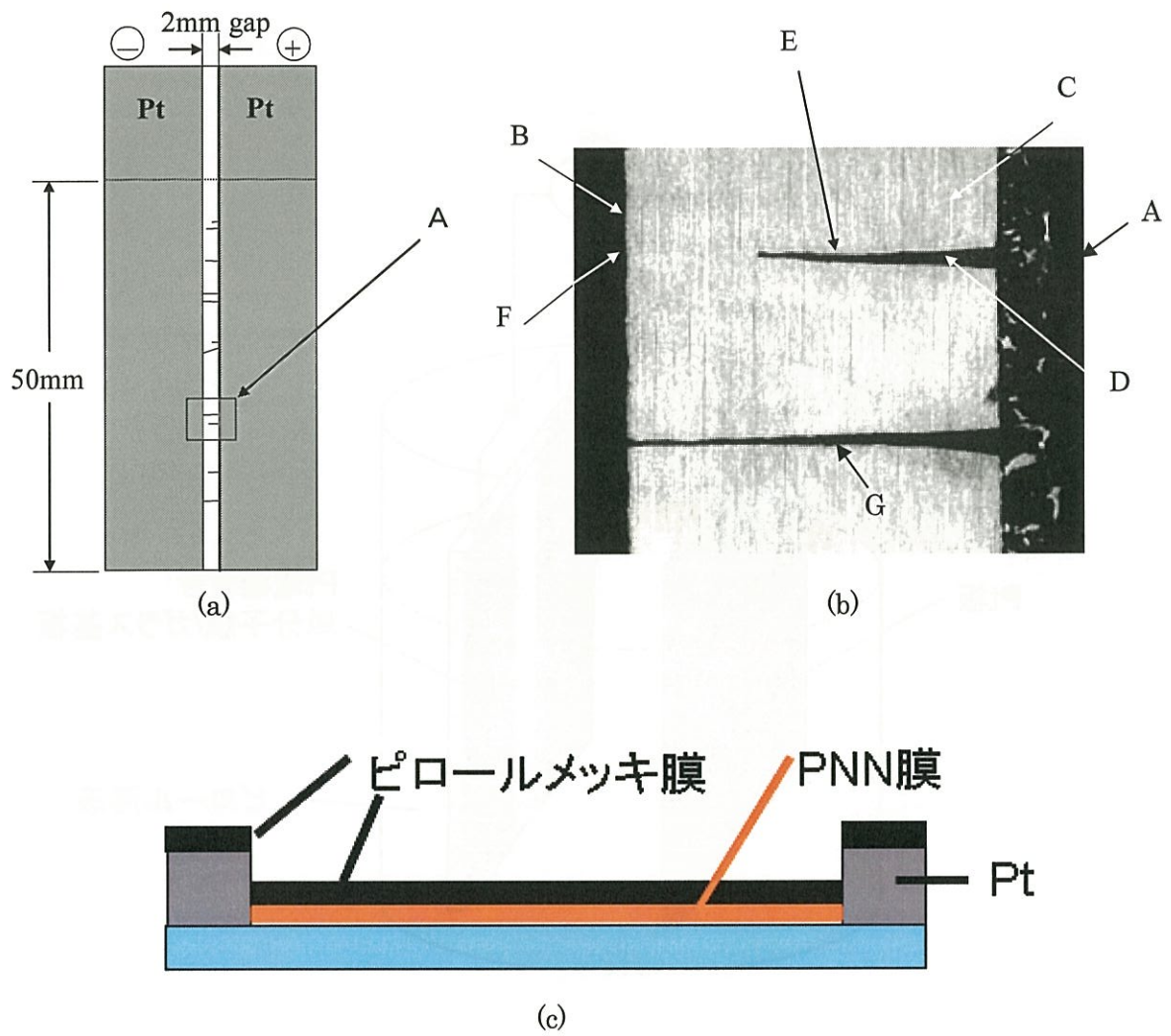


図 3-19 導電パスを可視化した説明図

(a)可視化された導電パスの模式図、(b)光学顕微鏡写真、  
(c)ピロールメッキされた試料の断面模式図

### 3.4.6 導電性 AFM を用いた可視化

3.4.6 の節ではピロールメッキを行うことで単分子膜の導電パス部分を修飾して可視化する方法に成功した。本節では、導電性 AFM を用いて電流像を取得することで、メッキ法を用いて修飾することなく、可視化する手法について説明する。結果を図 3-20 に示す。化学吸着単分子膜の両電極として用いた Pt と導電性探針間にバイアス電圧を印加し、導電性探針と化学吸着単分子膜表面の  $\pi$  電子共役結合部を通して流れる電流を I/V アンプによって計測し、局所での電圧-電流特性を画像化するものである。バイアス電圧を一定にしながら導電性探針を走査することで、凹凸像を取得しながら同時に電流像を得ることが可能となる。導電性探針と試料との間に流れる電流を検出して、面内分布を画像化するということは、試料表面の局所的な抵抗率または導電率を反映した画像が得られることを意味する。図 3-20 (a) は化学吸着単分子膜成の表面の凹凸を画像化することで、化学吸着単分子膜を製膜した領域にピンホール部がないことを確認した。また表面が平坦であることも確認を行った。表面の平均粗さは 0.84 nm であり、結果を図 3-20 (a) 内右の図 3-20 (b) に示した。さらに図 3-20 (a) の領域を導電性 AFM で観察した結果を図 3-20 (c) に示す。

図 3-13 の 10  $\mu\text{m}$  角での測定と違い、150  $\mu\text{m}$  角と極めて大きな領域での画像取得を行うことで、広範囲にわたる領域での導電パスの形状を調べることにした。AFM で得られた形状像(図 3-20 (a))では、PNN 膜で重合された部分①と重合されていない部分②の境界は明確ではない。画像中の明るい領域は電流が流れている部分であり、バイアス電圧 1 mV において、100 nA 以上の電流が流れていることがわかった。また暗い部分は電流がまったく流れていない領域であり、流れた部分との境界部分がよく観察されていることがわかる。このように導電性パスの部分は導電性 AFM を用いて可視化することが可能であり、導電性パスの形状を確認することが出来ることがわかった。また、電流像からわかるように、PNN 単分子膜の高電導度部分①' と、PNN 単分子膜の全く電気を通さない部分②' の境界が明確に区別できた。ここで、電流像における高電導度部分①' と全く

電気を通さない部分②'の違いは、PNN 膜の電導度の違いによって引き起こされており、PNN 膜の重合および未重合領域に相当するものと考えている。図 3-13 と違う点は、高電導度部分①' と全く電気を通さない部分②' の境界部分で電流の流れている領域に電流の飛びが見られることである。これは $\pi$ 共役系のつながりが途切れていることから、分子鎖内伝導・分子鎖間伝導またはホッピング伝導に起因した電流像となっていると考えられ、飛びの部分に流れる電子に関しては、大きな伝導度は期待できない。これらのすべてを分子鎖内伝導にすることが可能ならば、さらに伝導度をあげることも期待できる。

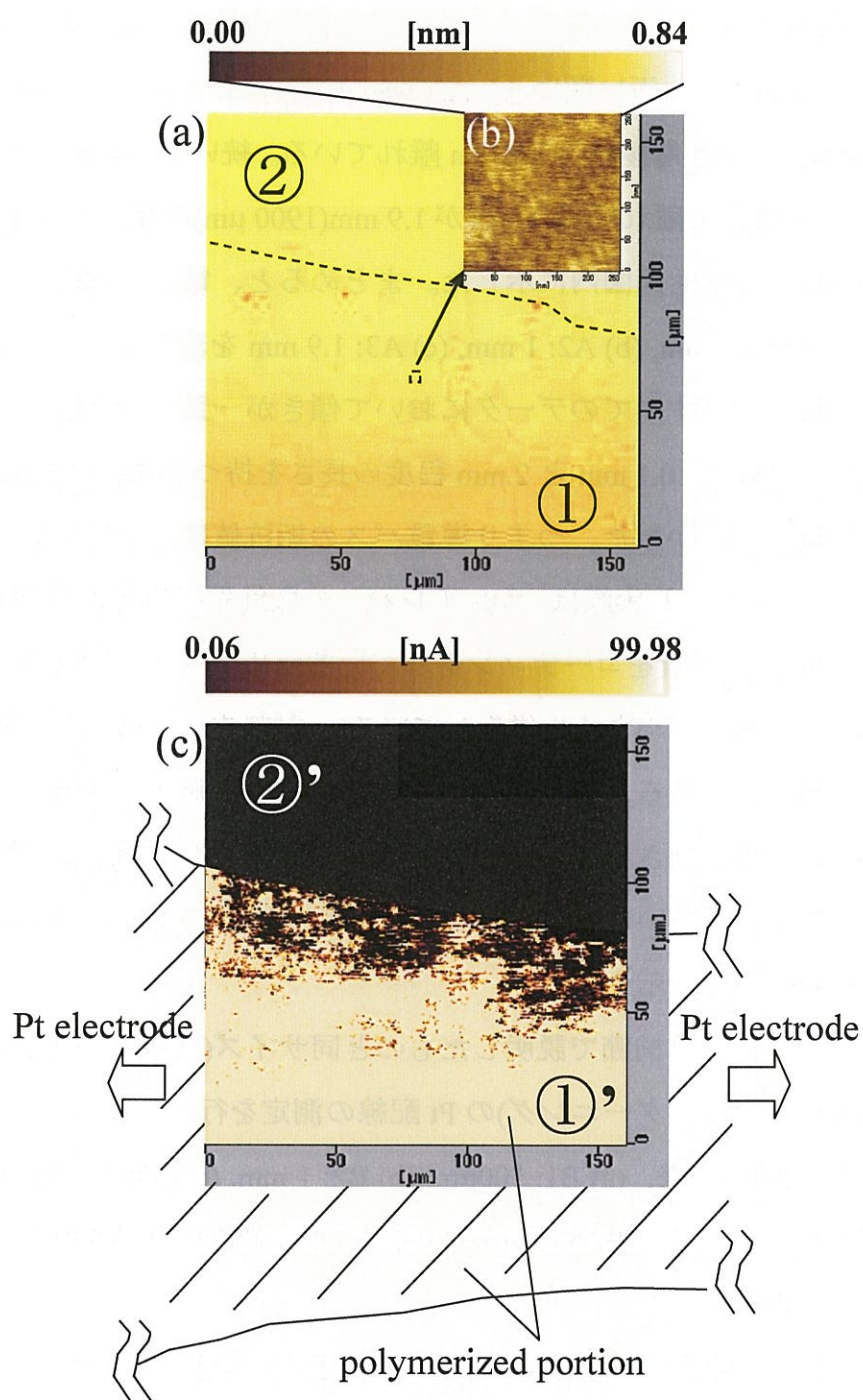


図 3-20 AFM を用いた PNN 導電パスの電流像  
(a)凹凸像, (b)凹凸像の拡大, (c)電流像

### 3.4.7 導電パスの距離依存性

電極間に形成された PNN の導電パスの距離依存性を測定した。位置関係を図 3-21 に示す。Pt+電極から近い順に A1, A2, A3 の部分にクロスマークの印を記入した。A1 の位置は、Pt+電極から 100  $\mu\text{m}$  離れている。続いて A2 が Pt+電極から 1 mm(1000  $\mu\text{m}$ )の間隔で離れており、A3 が 1.9 mm(1900  $\mu\text{m}$ )の間隔がある。また、電流－電圧特性の結果も同図内に示した。まとめると、電流－電圧特性は、左から図 3-21(a) A1: 100  $\mu\text{m}$ , (b) A2: 1 mm, (c) A3: 1.9 mm を表している。この3つの電流－電圧特性は、すべてのデータにおいて傾きが一致する特性を示した。この実験結果を見ると、0.1 mm と 2 mm 程度の長さを持つ PNN 配線では特に大きな電流値の低下がなかった。つまり導電パスの抵抗値において、距離依存性がないことになる。しかし実際は、カンチレバーの探針先端部分の曲率半径は、100nm 程度と小さく(金属をコーティングしているため、Si で作製された実際の先端曲率半径はもう少し小さく先鋭化している)、試料表面との接触面積が極めて小さいことが考えられる。そのため接触抵抗は、PNN 膜の本来持つ抵抗値よりもはるかに大きく計測されてしまうことから、PNN 材料の抵抗値の距離依存性を確認することが難しいことがわかった。参考のために図 3-21 に導電パスとカンチレバーの実験系を示す。

そこで確認のために、前節で説明したものと同サイズ(長さ 2 mm、幅 30 $\mu\text{m}$  のサイズを持つ白金をパターンニング)の Pt 配線の測定を行うことで、PNN 膜との比較を行った。PNN 同様、(a) B1: 100 $\mu\text{m}$ , (b) B2: 1 mm, (c) B3: 1.9 mm の電気特性結果を図 3-22 に示した。PNN 導電パス同様、電流値の距離依存性に特に顕著な差は認められなかった。

図 3-21, 22 の結果を図 3-23 にまとめた。図中、CAMs の電気特性の傾き[nA/mV]、抵抗値[ $\Omega$ ]、導電率[S/m]の結果を示している。例えば、抵抗値を考えた場合、すべての材料は距離に応じて増大するはずである。この原因はカンチレバーの探針先端と PNN の接触抵抗値が予想以上に大きく、抵抗値を詳細に計測できていないことが考えられる。

また、PNN 導電パスと白金配線に大きな違いがなかったことから、探針と試料の接触抵抗の大きさが、本来得られるべき PNN 材料そのものの測定結果を阻害している。AFM 装置を用いた評価は、可視化した電流像を得ることのみが適当であると考えられる。



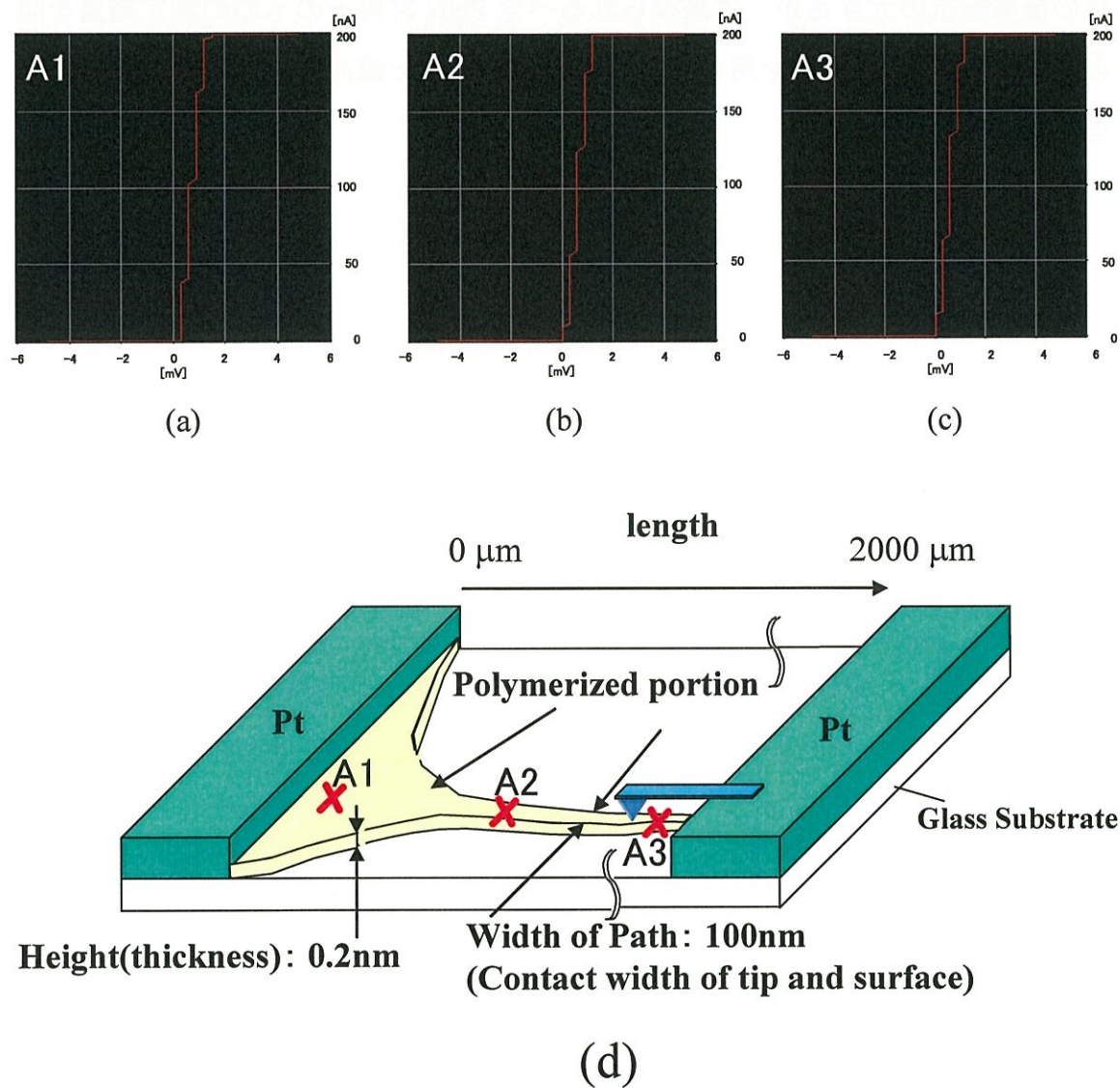


図 3-21 PNN 導電パスの電気特性の距離依存性  
 (a) A1: 100  $\mu\text{m}$ , (b) A2: 1 mm, (c) A3: 1.9 mm  
 (d) PNN 導電パスの測定点と導電性カンチレバー



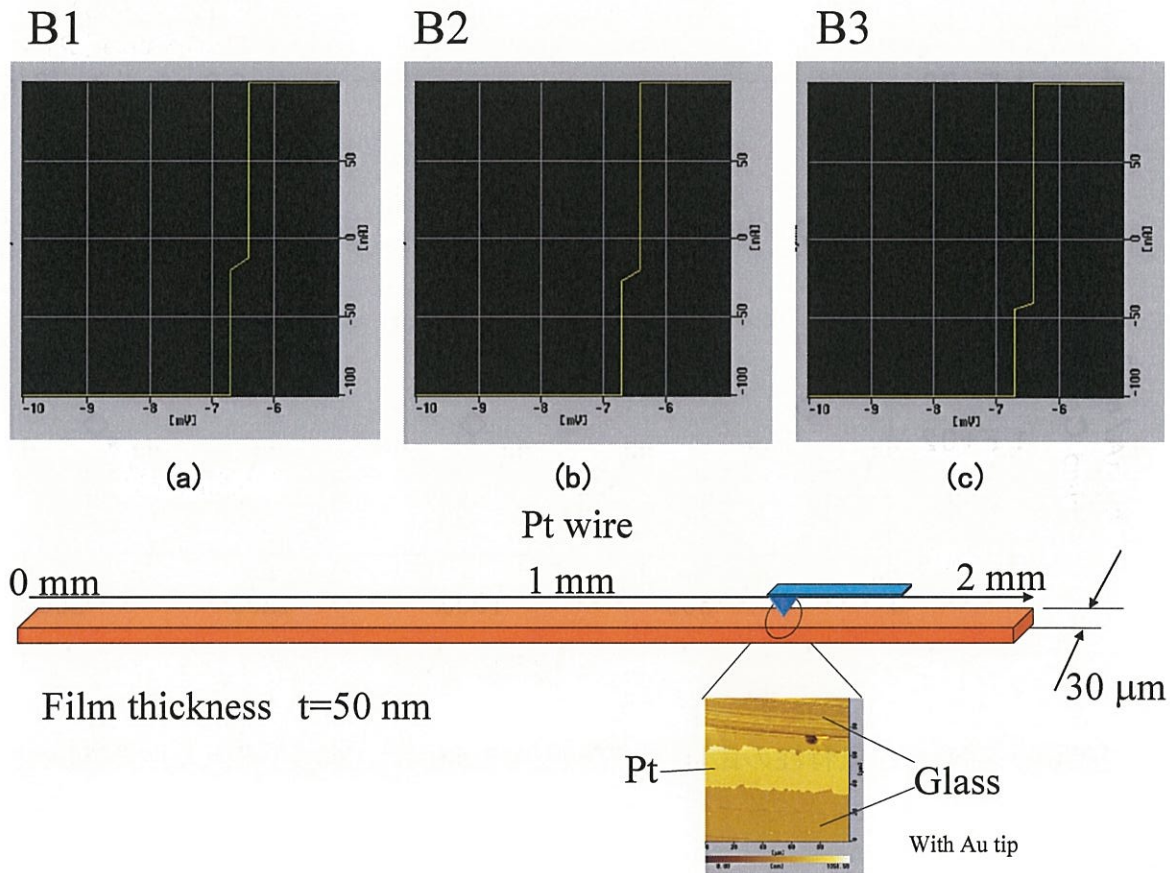


図 3-22 白金配線の電気特性の距離依存性  
 (a) A1: 0 mm, (b) A2: 1 mm, (c) A3: 2 mm  
 (d) Pt 配線の測定点と導電性カンチレバー

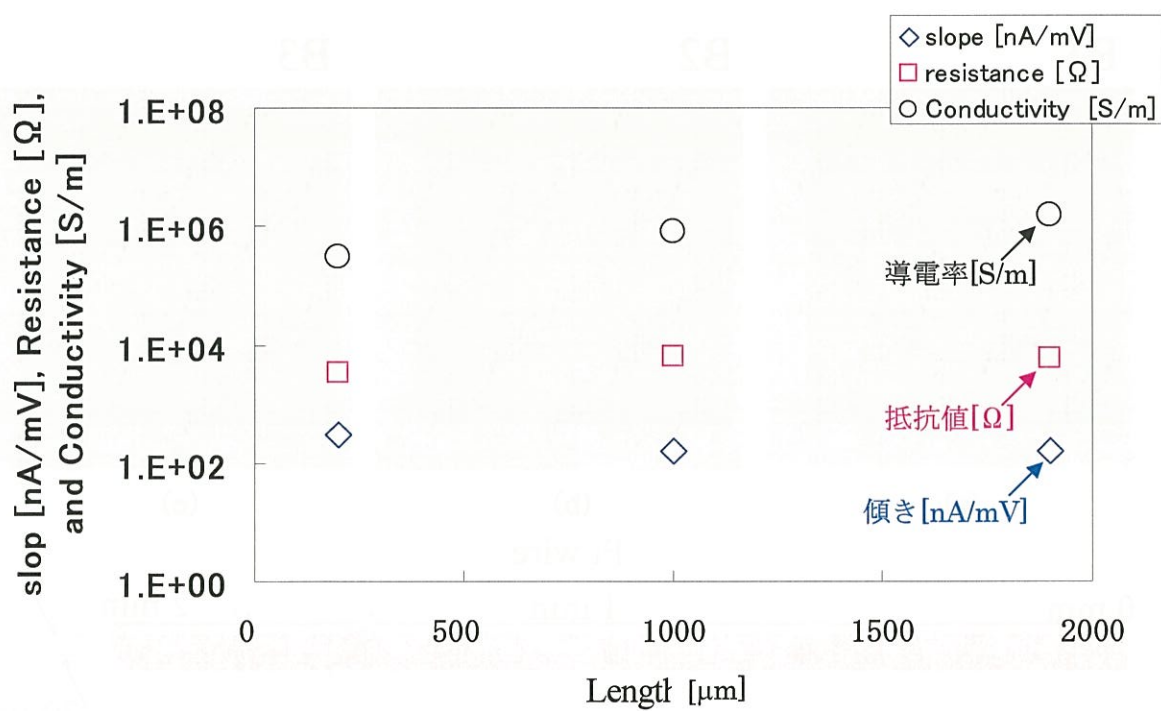


図 3-23 PNN の電気特性の距離依存性 (傾き [ $\text{nA/mV}$ ]、抵抗値 [ $\Omega$ ]、導電率 [ $\text{S/m}$ ])

### 3.4.8 半導体プローブを用いた PNN の I-V 特性

前節で示したように、導電パス部分を修飾することで可視化することに成功した。そこで電解メッキを行う前の試料の電気特性を半導体プローブで測定することを試みた。図 3-24 (大気環境中) に電気特性の測定手法の外観図を示す。

図 3-25 は、半導体プローブで測定した大気環境中での電気特性である。電解酸化重合直後の計測では、1 V で 0.24 mA 程度の大きな電流が流れたが、計測を繰り返していくと大きく電流値が落ちていることが分かる。この劣化した電気特性を書き直したものが、図 3-26 である。このように大気中で測定を行った本特性は、何度も計測を繰り返すことで劣化する動きが見られた。10V を供給した段階で、 $5 \times 10^{-7} \text{A}$  のみ流れる程度であった。さらに劣化の度合いを確認すると、電解酸化重合直後は平均 41.7  $\Omega$  であったのに対して、劣化後の平均値は  $8.34 \times 10^7 \Omega$  と  $2 \times 10^6$  倍の抵抗値を示すことがわかった。同様に導電率に関してまとめると、 $8 \times 10^6 \text{ [S/cm]}$  であった値が、 $6.5 \text{ [S/cm]}$  程度まで減少した。このように PNN 膜はひじょうに不安定であり、本来流れているはずの電流値が何らかの理由で劣化していく現象がしばしば確認された。

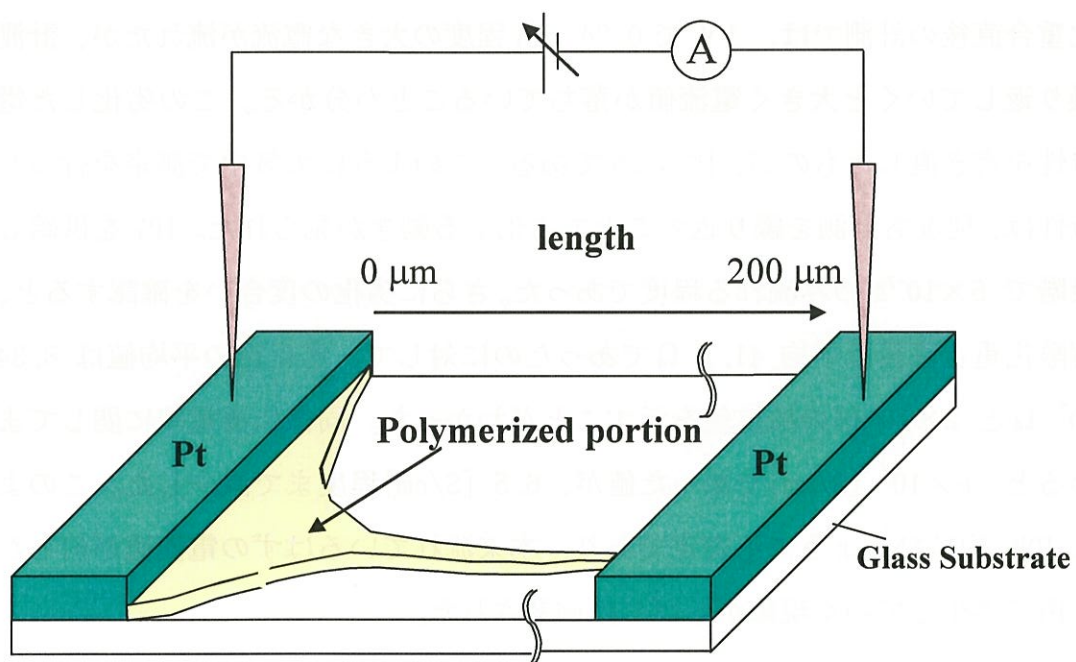


図 3-24 大気環境中の測定手法の外観図

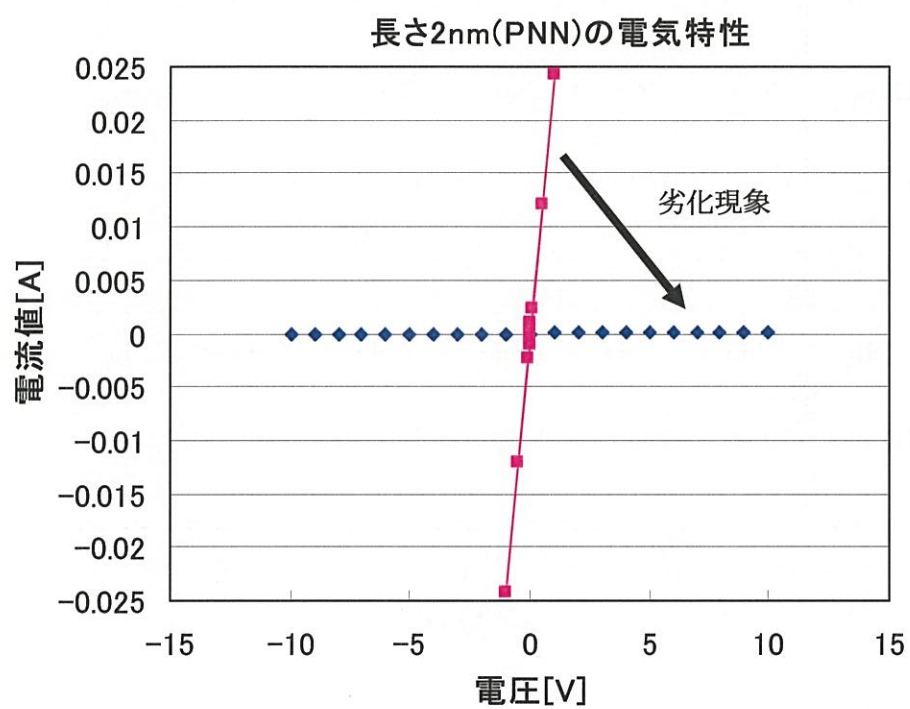


図 3-25 半導体プローブを用いた PNN 膜の劣化前後の電気特性

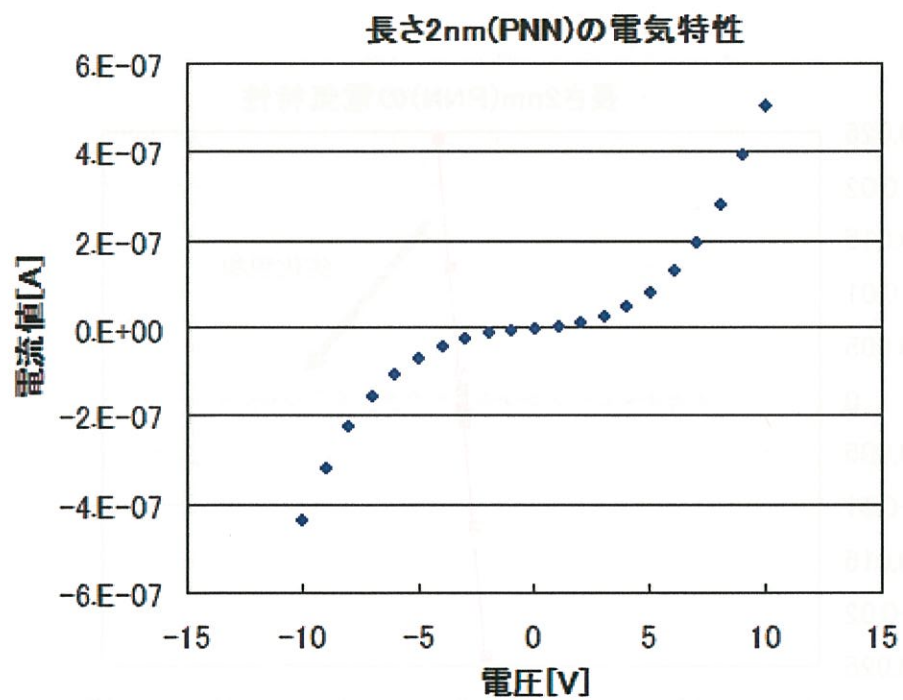


図 3-26 半導体プローブを用いた PNN 膜の劣化後の電気特性

### 3.4.9 PNN 膜に流れる電流の温度依存性

半導体プローバを用いて、室温から 360 K (90 °C) 近くまで温度を上げて、その電流値を測定した。図 3-27 に PNN 膜の実験結果を示す。この結果から 360 K までの温度に依存して電流値が若干ではあるが増加していく結果となった。

この導電率を得た PNN 膜のメカニズムを解析するために、電子伝導が次式に示すアレニウスの式によると仮定した。

$$I = I_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (3-1)$$

ただし、 $I$ =電流 (A),  $E_a$ =活性化エネルギー (J/mol),  $k_B T$ =ボルツマン定数,  $T$ =絶対温度 (K),  $I_0$  =全指数項とする。

図 3-27 より示された各温度における電流値から、図 3-28 に示すようなアレニウスプロットを作成し、電子伝導における活性化エネルギー  $E_a$  を求めた。図 3-28 から 90°C までは温度に依存して流れる電流が明らかに上がっている結果を得た。この傾きは電子伝導の活性化エネルギー ( $E_a$ : エネルギーギャップ) と呼ばれ、電子伝導に対する障壁の高さに対応している。 $\log(\text{電流})$  vs  $1/T$  のプロット上に直線の相関が得られたことがわかる。この活性化エネルギーは、電子伝導のしやすさの尺度として用いることができる。図 3-28 の結果から計算すると、各印加電圧 2, 4, 7, 10 [V] における活性化エネルギーの平均値  $E_a = -89.6$  [meV] であった。

室温での熱エネルギーは  $k_B T$  で与えられ、 $k_B T (300\text{K}) = 1.38 \times 10^{-23} \times 300$  [J] =  $4.14 \times 10^{-21}$  [J] = 26 [meV] となる。つまり、今回得られた活性化エネルギーは、室温での熱エネルギーの 3.4 倍程度である。一般に導電率  $\sigma$  は、 $\sigma = qn\mu$  で与えられる。また、禁制帯が増加するにつれてキャリア密度  $n$  は指数関数的に減少する。導電性高分子の禁制帯幅は、通常 0.5-3.5 eV 程度を示し、相対的に大きいため  $n$  は常温でかなり小さいと考えられる。従って共役系が十分に発達した骨格構造を有する導電性高分子で高い移動度  $\mu$  を有していても、 $\sigma$  は小さ

いと考えべきである。先ほど述べた禁制帯幅が 0.5-3.5eV の場合、半導体もしくは禁制帯幅の狭い絶縁体ということができる。そこで、体裁よく分子設計を行えば、禁制帯幅がゼロ近傍の化学吸着単分子膜の作製も可能であると考えた。

ただし、測定に要した電圧値は、電界酸化重合直後に印加していた電圧 1V 以下と比べると、同じ電流値を得るために 2~10 [V] と高電圧になっていた。前節で述べたように、電解酸化重合直後の電気特性は良好であるが、計測を重ねていくと電気特性が徐々に劣化していくことを述べた。PNN は膜の  $\pi$  電子共役結合が不安定であるため、真空チャンバー装置内に PNN 試料を入れ高真空環境におかれた後、昇温するという過酷な環境内で同様に試料の導電パスが劣化することは十分に考えられる。以上の結果から考察すると、試料 PNN 膜表面の  $\pi$  電子共役結合部は、まだ完全とはいえない。電極間隔 2 mm 内で、 $\pi$  電子共役結合部が長距離秩序で繋がることを想定した試料を作る必要がある。



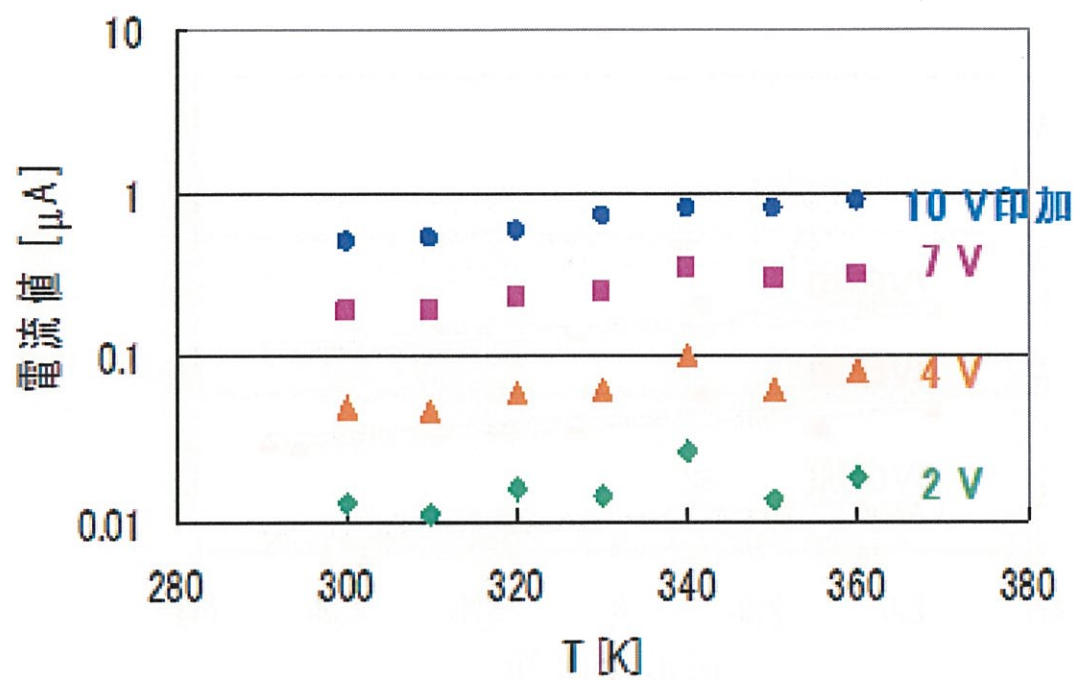


図 3-27 PNN 導電パスに流れる電流値の温度依存性

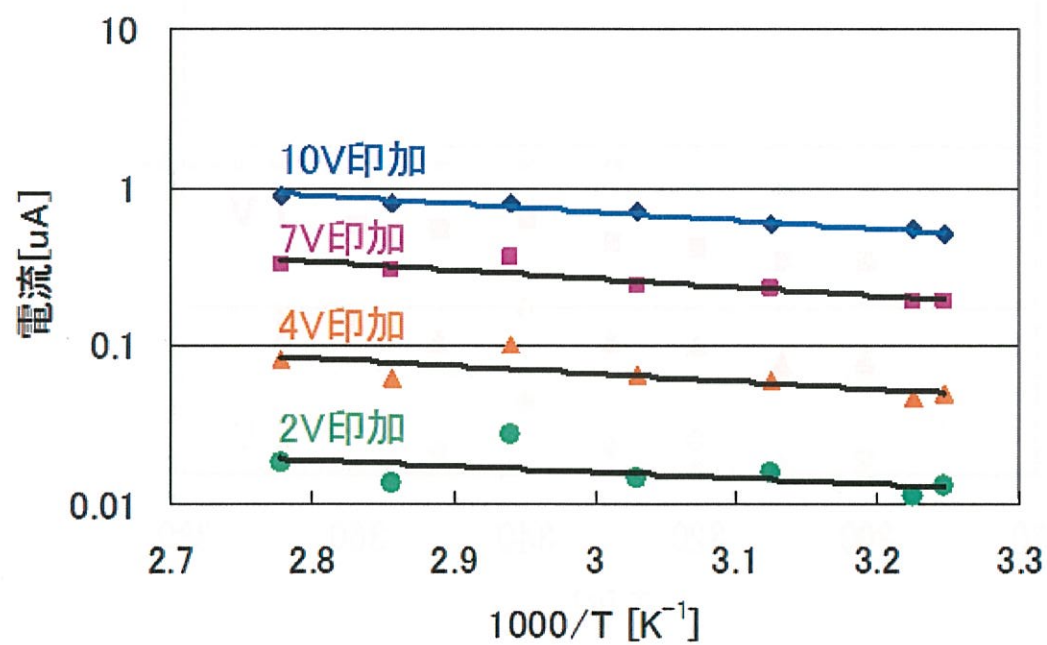


図 3-28 PNN 導電パスに流れる電流値のアレニウスプロット

### 3.4.10 エステル基の導入

電解酸化重合後の導電パスの特性をさらに向上させるため、PNN 単分子内にエステル基を導入することで化学吸着単分子膜の分子長を長くすることを検討した。導入した単分子膜を PEN(N-{6-[11-(Trichlorosilyl)undecanoyl]hexyl}pyrrole) と名付けることにする。PEN の断面図を図 3-29 に示す。分子長が短いことから剛直である PNN 膜と比較すると、PEN 膜はエステル基を用いて分子長を長くしたため、分子 1 つ 1 つがひじょうに柔軟となった。片持ち梁のバネ定数と機械特性は同じで、長さが長くなるに従い、長さの 3 乗でフレキシブルに(柔らかく)なることが一般的に知られている。エステル基を入れた化学吸着単分子膜の長さは 3.8 nm であったことから、エステル基を入れる前後で分子長を比較すると、PEN 分子は PNN 分子の 1.9 倍分長くなっていることがわかる。

### 3.4.11 PEN の導電性パスの可視化

3.4.7 の節では導電性 AFM を用いて PNN 膜の導電パス部分を可視化することに成功した。本節では、導電性 AFM を用いて PEN 膜の電流像を取得することで、PNN 膜との違いを説明する。実験方法は、図 3-30 に示した通りであり、PNN 膜も PEN 膜もピロール部分(0.4nm の膜厚)のみ電流が流れることに変わりはない。PNN 膜と PEN 膜の分子長も含めた実験概要の比較を図 3-31 に示しておく。

図 3-32 は PNN 膜を観察した電流を可視化した像である。電流像 A, B から明らかなように 150  $\mu\text{m}$  角内で、導電性パスの境界も可視化されていることがわかる。実験の結果から導電性パスの幅が平均 70~150  $\mu\text{m}$  であった。一方、図 3-33 に PEN 膜を可視化した像を示す。導電性パスの 2 箇所を測定した。1 箇所目は Pt+電極から 100  $\mu\text{m}$  程度の距離である。可視化した画像を電流像 C に示す。2 箇所目は Pt+電極から 1900  $\mu\text{m}$  の位置である。可視化した画像を電流像 D に示す。150  $\mu\text{m}$  角内では、導電性パスの境界が走査範囲内には存在しないことがわかる。実験結果からエステル基を導入した PEN 単分子膜は、導電パスの幅が広くなることが確認され、繰り返し測定を行った結果、平均で 400  $\mu\text{m}$  の幅を持つ

導電パスが存在することがわかった。この導電パスの幅は、PNN の約 2.7～5.7 倍であることが確認された。本実験は、Pt 電極間隔が平行に作製されているが、電極間隔や電極形状を工夫することで、導電パスの幅をさらに大きく出来る可能性もある。

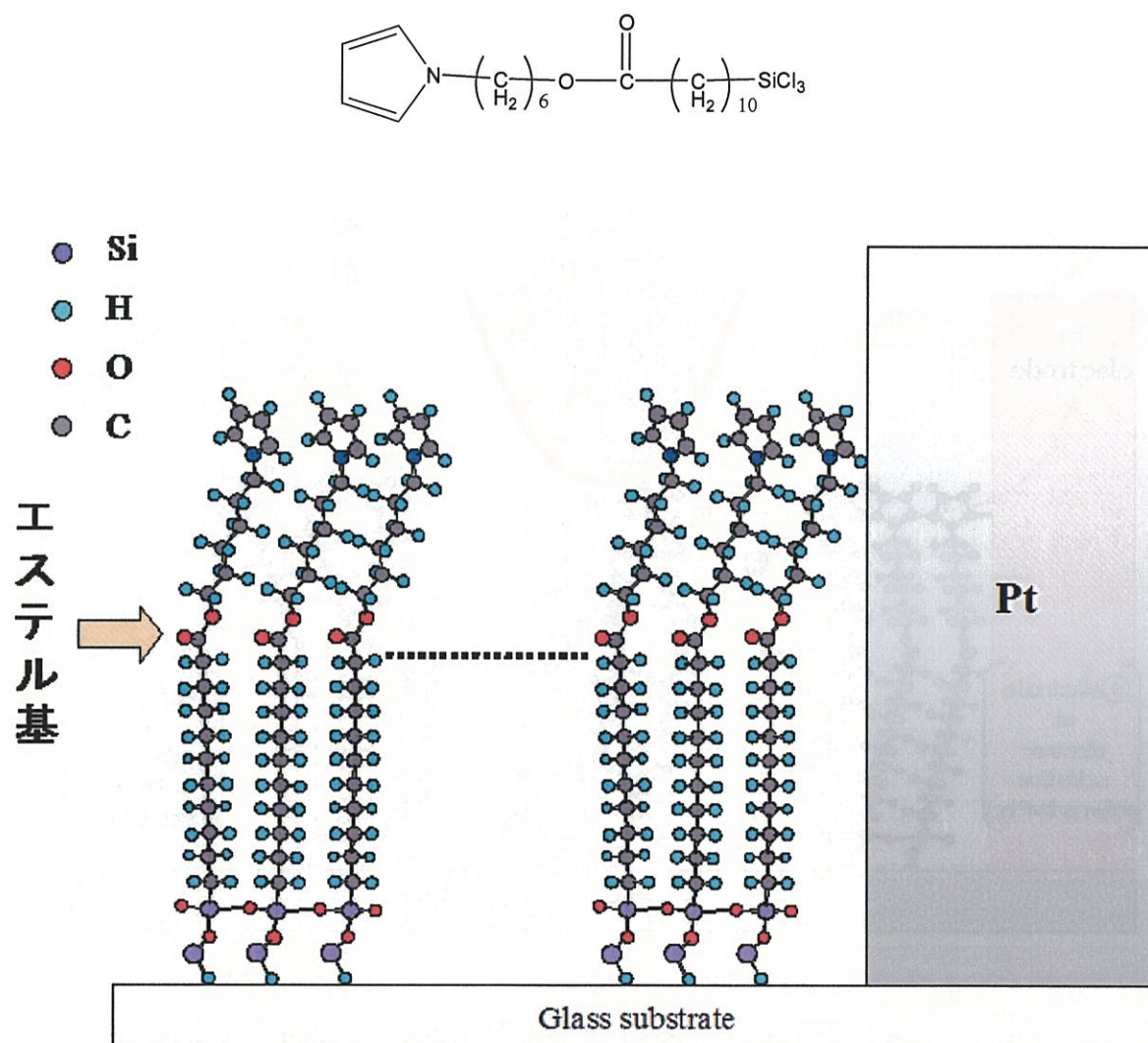


図 3-29 CAMs へのエステル基導入

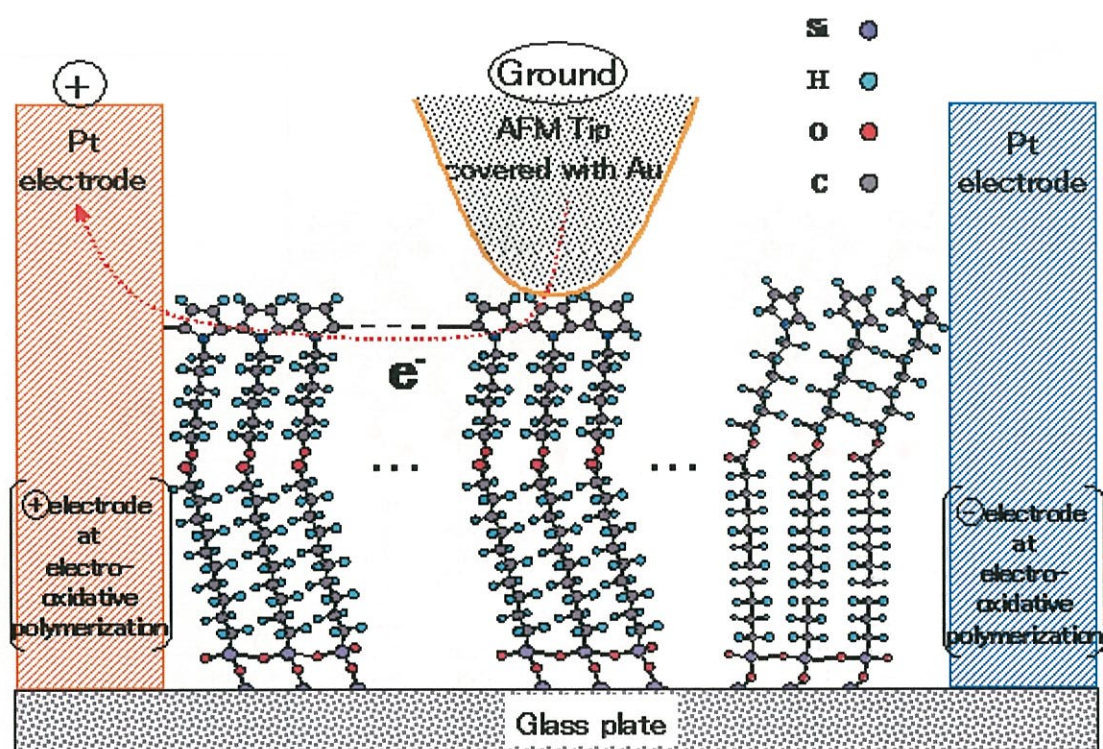


図 3-30 電極間に存在する PEN 単分子膜の拡大図と電気伝導経路



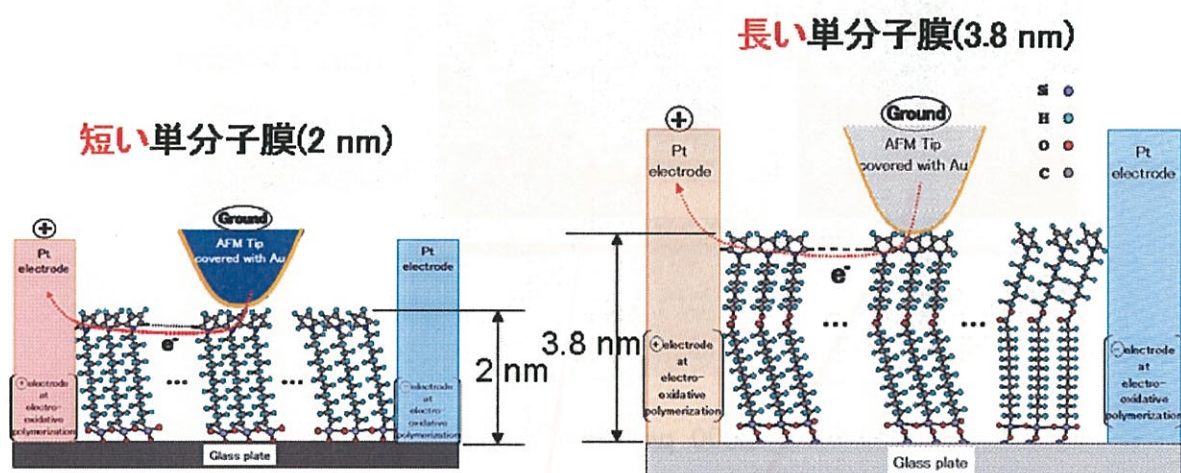


図 3-31 化学吸着単分子膜の長さの違いを比較した構造図

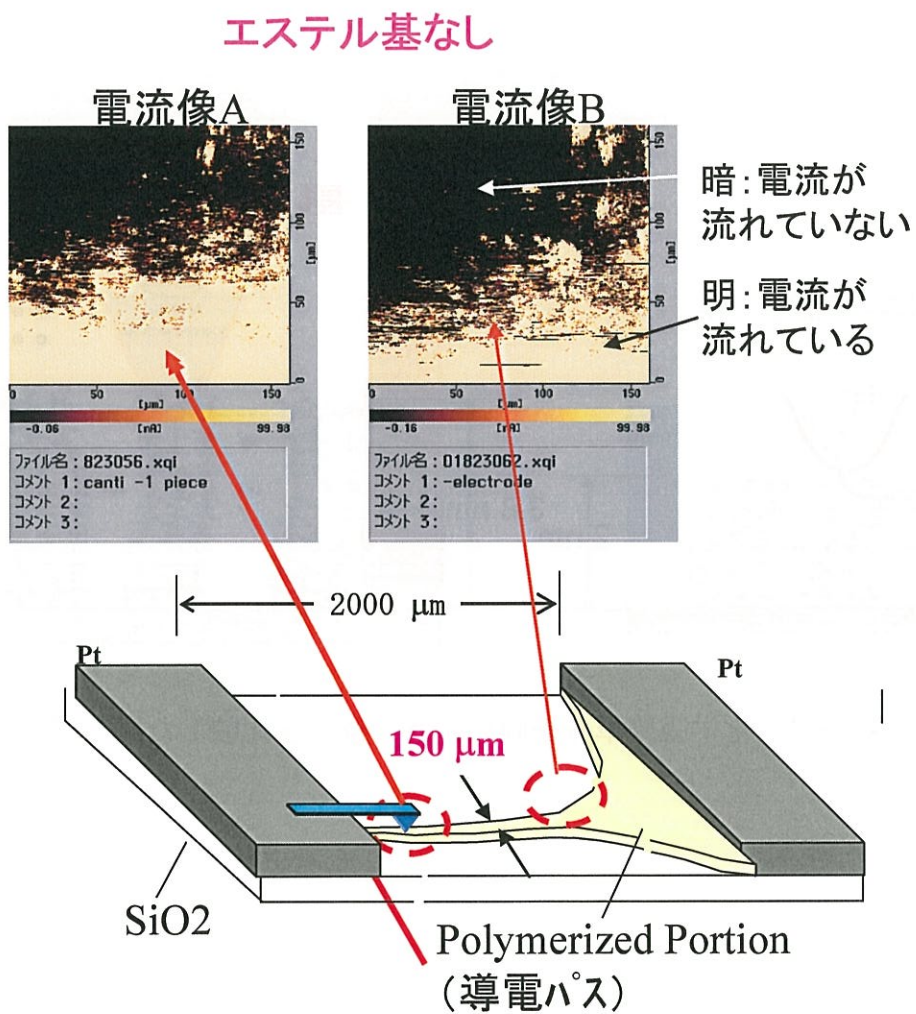


図 3-32 PNN 導電パスの電流像



エステル基導入済み

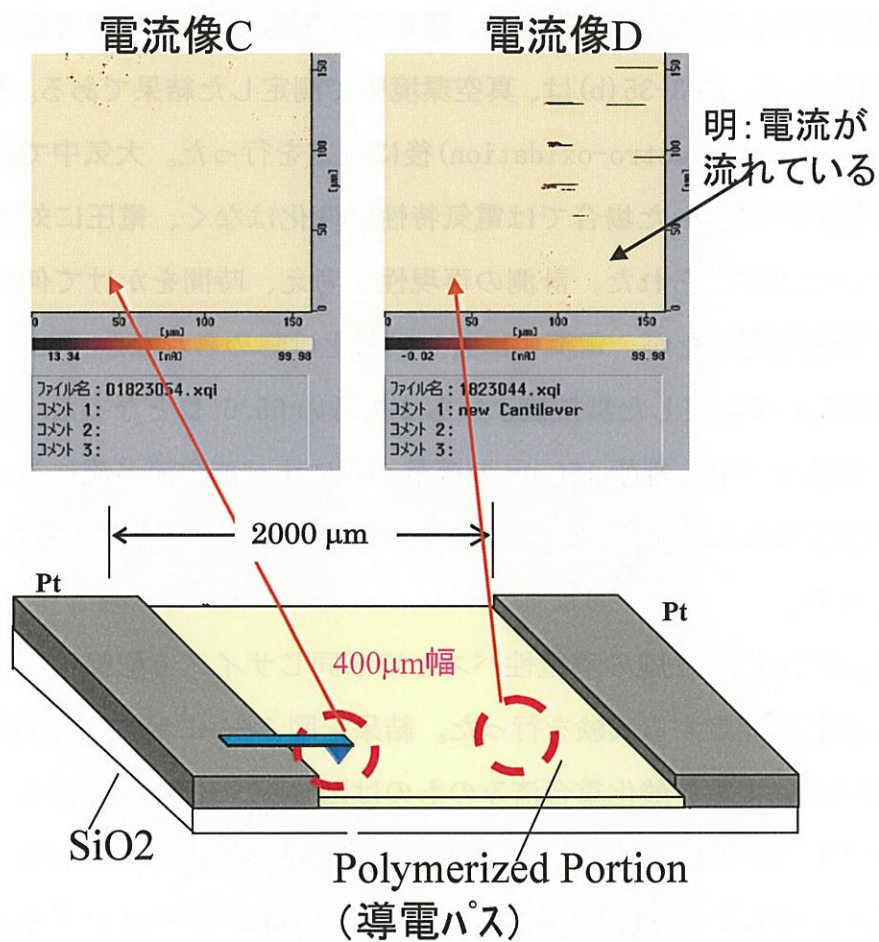


図 3-33 PEN 導電パスの電流像

### 3.4.12 半導体プローブを用いたPENのI-V特性

試料PEN膜を図3-34のような真空中において、半導体プローブで電気特性を評価することを試みた。図3-24に示したように、真空環境中( $1\text{E-}2$  [Pa])の測定を大気環境中の測定と併せて行った。図3-35(a)は、大気環境中で測定した電流-電圧特性である。図3-35(b)は、真空環境中で測定した結果である。試料PEN膜は、電解酸化重合(electro-oxidation)後に測定を行った。大気中で測定した結果と真空環境で測定した場合では電気特性に変化はなく、電圧に対する電流値は、ほぼ同じ値が得られた。計測の再現性も考え、時間をかけて何度も試料を作製して計測を行ったが、電流値に著しい劣化は認められなかった。

AFM装置を用いて測定した抵抗値よりも2桁低い $65.6\ \Omega$ となった。この抵抗値を用いて計算すると、線幅 $150\ \mu\text{m}$ の導電パスにすべて電流が流れたと仮定した場合、抵抗値は $5.25 \times 10^{-7}$  [ $\Omega\text{cm}$ ]であり、その逆数である導電率は $1.92 \times 10^6$  [ $\text{S/cm}$ ]となった。

次に白金電極を単分子膜の導電性パスとほぼ同じサイズで配線状にパターンニングし、抵抗値を測定する実験を行った。結果を図3-36に示す。図内の化学吸着単分子膜において電界酸化重合済みのものは図3-35の値をプロットしており、電流が流れていないプロットは電解酸化重合前に計測しプロットしたものである。電解酸化重合済みの測定結果より、同じサイズにパターンニングされた白金線の方が、同じ電圧値で2倍の電流が流れることがわかった。PEN膜は、白金配線には若干劣るものの、電解酸化重合させた配線が高導電率を持っていることを示唆している。これは前節3・4・5で述べたPtの膜厚が $50\text{ nm}$ とPNN膜に比べて10倍以上膜厚が厚いことに起因すると考えられる。仮にPtの膜厚が $0.4\text{ nm}$ になった場合、PNN膜の方が多くの電流が流れることになる。具体的に、 $0.5\text{ V}$ で $18\text{ mA}$ 流れている電流値は、 $0.4\text{ nm}$ まで膜厚値が下がると抵抗が100倍上がり $0.18\text{ mA}$ となる。 $0.5\text{ V}$ 時に既に $8\text{ mA}$ 程度の電流が流れているPEN膜と比較しても、電気特性はPEN膜の方がPt膜よりはるかに優れていることになる。

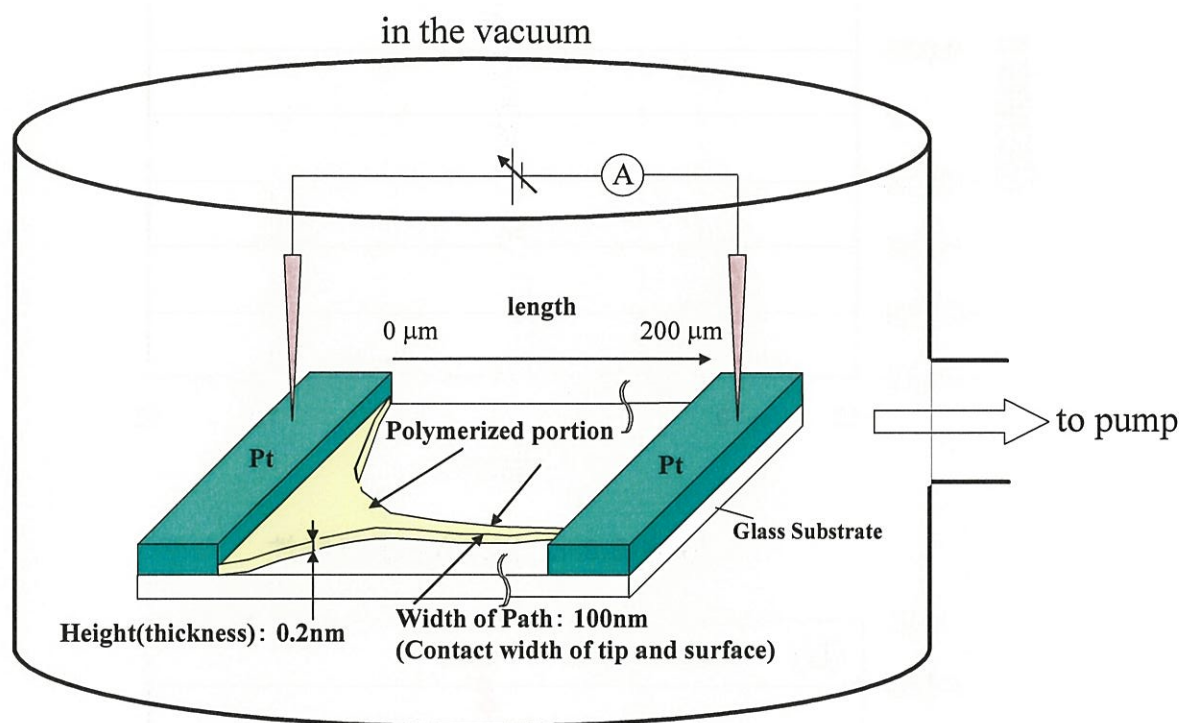
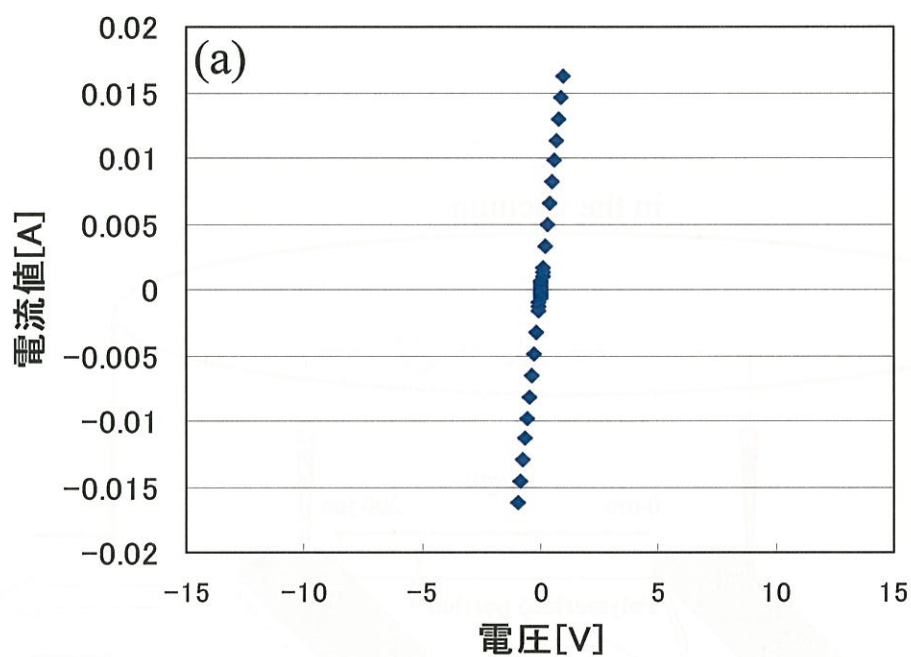


図 3-34 真空環境中の測定手法の外観図

長さ 3.8 nm(PNN)の電気特性



長さ 3.8 nm(PEN)の電気特性

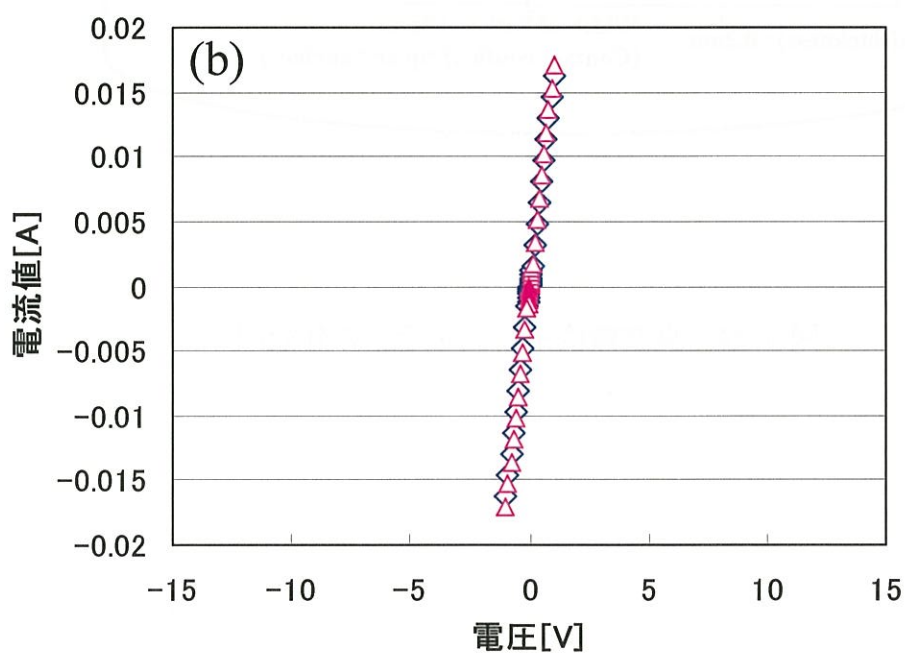


図 3-35 半導体プローブを用いた PEN 膜の電気特性

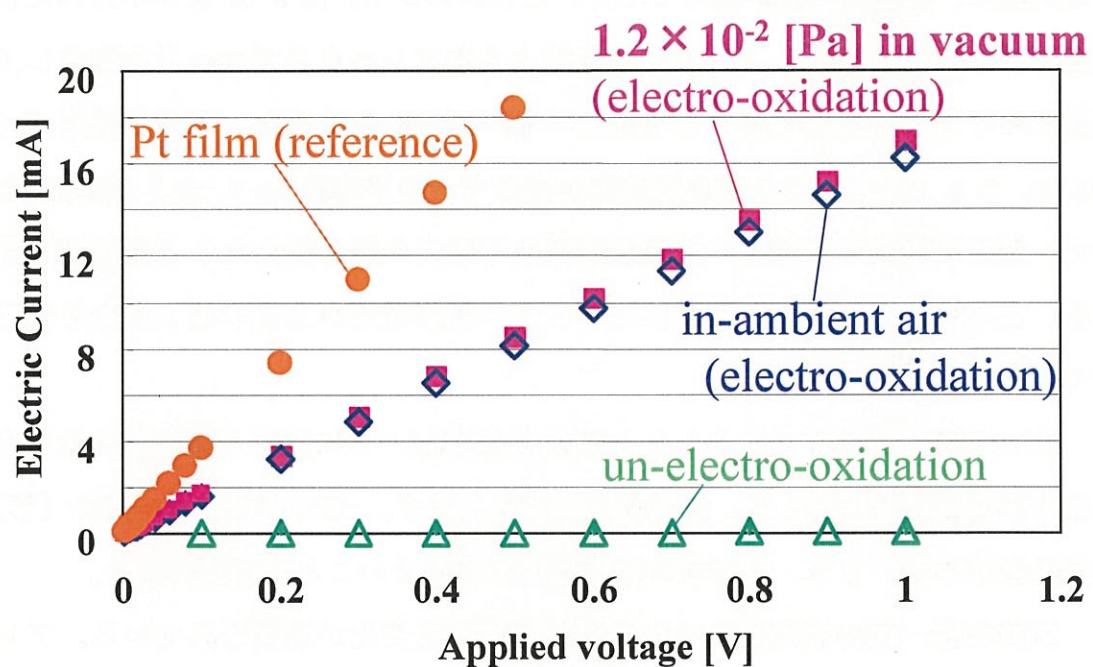


図 3-36 白金配線と比較した PEN 膜の電気特性

### 3.4.13 PEN 単分子膜の抵抗値の温度依存性

PNN 単分子膜同様、PEN 単分子膜の導電性パスを流れる電流の温度依存性を調べる実験を行った。結果を図 3-37 に示す。また印加した電圧は、0.01 [V], 0.04 [V], 0.1 [V], 0.5 [V] である。図 3-37 から明らかな様に、320 [K] から 450 [K] に至るまで電流値に大きな変化は見られなかった。PNN 膜と比較すると PEN 膜の電流値は、温度依存性が極めて小さいことがわかる。図 3-37 より示された各温度における電流値から、図 3-38 に示すようなアレニウスプロットを作成し、PEN 膜における電子伝導における活性化エネルギー  $E_a$  を求めた。各印加電圧 0.01, 0.04, 0.1, 0.5 [V] における活性化エネルギーの平均値  $E_a = -4.7$  [meV] であった。禁制帯幅がゼロ近傍の化学吸着単分子膜の作製を行えたことを意味している。また繰り返し行った実験においても、印加電圧が上昇することなく安定していることがわかった。

次に印加電圧を 0.01V としたときの PEN 導電パスに流れる電流値の温度依存性を低温環境で実験した。結果を図 3-39 に示す。 $-200$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] から  $+100$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] の低温領域においても、電流値の変化が極めて小さいことが確認された。

単調な横一線の電流変化であるが、特徴的な変化が観測されている。アレニウスプロットにおける活性化エネルギーの計算を行うと、平均値  $E_a = +0.4$  [meV] であった。本実験装置で Pt 配線の測定を同様に行うと、平均値  $E_a = +14.4$  [meV] であった。低温領域でも図 3-37, 3-38 と同様に図 3-39 の実験が、禁制帯幅がゼロ近傍となる化学吸着単分子膜の作製を行えたことになる。

電子は最高被占準位 (HOMO: highest occupied molecular orbital) から最低空準位 (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) へエネルギーをもらって励起されることにより、自由に振る舞えることがすでに知られている。 $\pi$  電子共役系では一般に励起に必要なエネルギーが小さく、特に共役系が十分に長くなればゼロとなって金属的性質を示すと一般的に説明されている [66-68]。化学吸着単分子膜を用いて作製された  $\pi$  電子共役結合は、HOMO-LUMO の間隔が狭く、電子の励起が容易であり、導電率が高くなったと考えられる。共役系が完全な

状態であれば、共役系の長さの範囲で電子は自由に動き回ることが可能となる。

本研究において、多数の試料を測定してみたが、電流値が温度の変化によらないという傾向に変わりはない。このことは、金属特性を持つ PEN 薄膜を作製できたことで、Pt 電極間での  $\pi$  電子共役結合が、短距離秩序から長距離秩序をもつピロールに成長したということがいえる。さらに長距離秩序となる 2 次元配列が行われれば、さらに印加電圧に対して電流値が上がる可能性があることも示している。

### 3.4.14 化学吸着単分子膜のキャリア移動過程

本研究で用いた化学吸着単分子膜内のキャリアの移動過程は少なくとも、以下の通りであると考えられる。

1. 分子鎖内伝導
2. 分子鎖間伝導
3. フィブリル間伝導

の 3 つの影響を受ける。

すなわち導電率  $\sigma$  は微視的には分子鎖内伝導および分子鎖間伝導、巨視的にはさらにフィブリル間伝導によって決定される。特に上記 3 のフィブリル間の伝導に律速される (図 3-41)。キャリアはマクロな距離を動かなければならないため、分子構造のみならず、固体としての高次構造も大きな影響を与える。一般的にフィブリル間の伝導に大きな影響を及ぼすのが高分子の高次構造であり、導電性高分子の作製に当たっては、高次構造制御がとても重要になる。

有機薄膜のフィブリル構造は、複雑に絡み合っていることから、フィブリル間の接触抵抗により、どうしても導電率が抑えられるのが一般的である。フィブリル構造を高度に配向させることが、高導電性達成のための最大の課題となる。例えば、分子鎖が平行に並んでいる場合にも、高次鎖に沿ってキャリアが移動する。さらに隣り合う高分子鎖にキャリアが移れるかどうかはとても重要な要素となる。仮に高分子鎖が平行に並んでいたとしても、ある程度の高分子

が束になったフィブリル構造をとるものが多いため、キャリアがフィブリルをうまく網渡りできるかが大事な要素となる。前述した通り、フィブリルは複雑に絡み合うことが多いため、少なくとも電気伝導に影響を与えることは必至である。今回のように無機材料の中でも Pt のように導電率の高い材料以上の導電率を得るためには、フィブリルをうまく制御しつつ、ひじょうに長い共役系のものを作製することを心掛ければ良いことになる。

これまでフィブリルを配向させる方法として、(1)等方性薄膜に対する機械的延伸法と、(2)異方性反応場でフィブリルを重合時に直接配向させる方法(エピタキシャル重合法、液晶重合法などが研究されてきた。一方、等方性反応場で合成した薄膜は膜厚方向が薄くなるほど、フィブリルの面内配向効果が強まることが明らかにされている。薄膜中でのフィブリルの配向は 3 次元乱雑さから 2 次元面内配向に変化する。したがって、本研究で扱った化学吸着単分子膜(PEN 膜)は、より薄いフィルム究極の膜という利点を生かし、フィブリルの複雑な絡みを極力なくした  $\pi$  電子共役系ということができる。本研究における更なる工夫を行うことで、導電率はさらに増大することが十分に期待できると考えている。



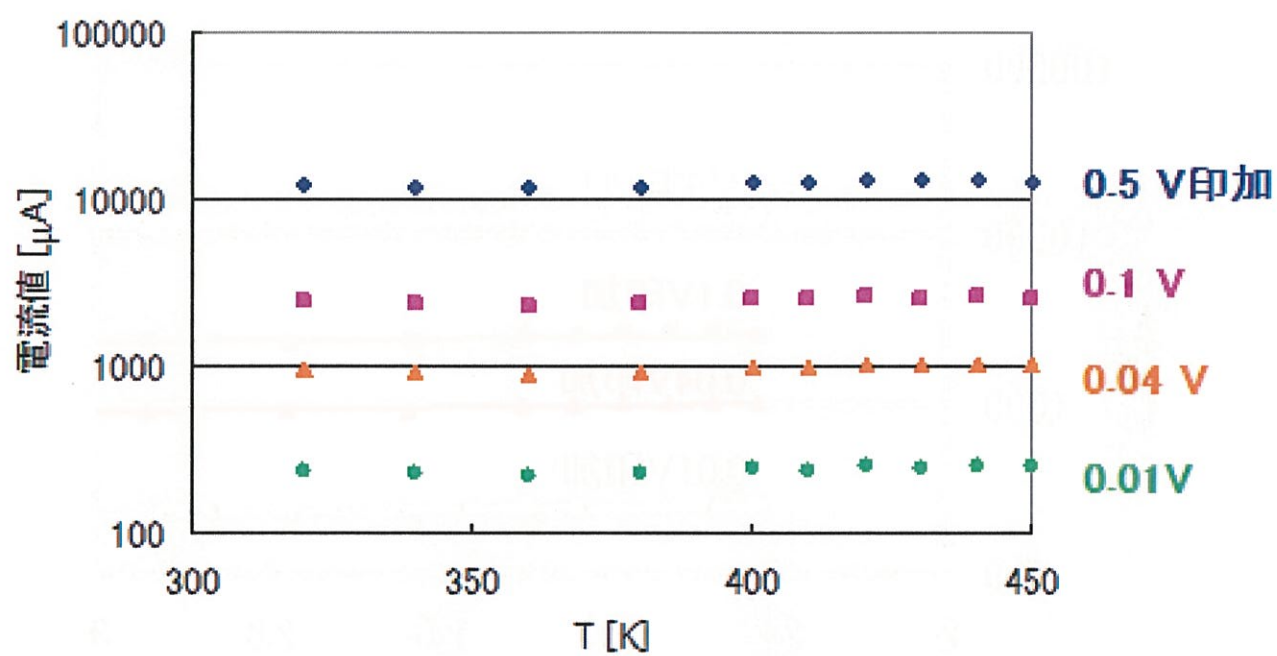


図 3-37 PEN 導電パス電流値の温度依存性

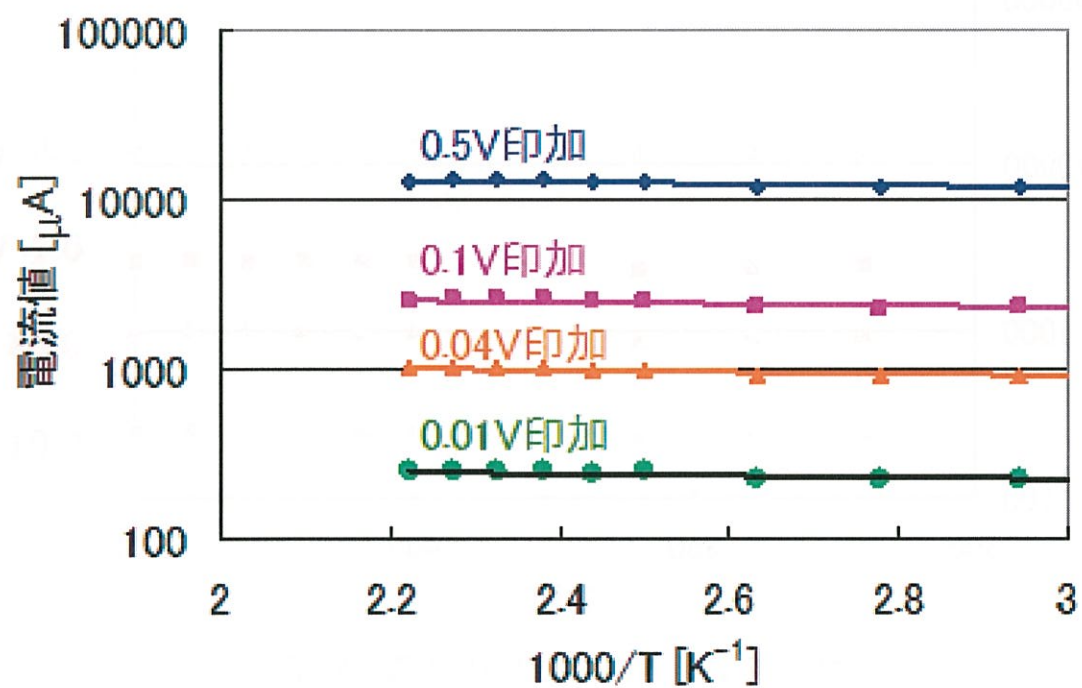


図 3-38 PEN 導電パスのアレニウスプロット

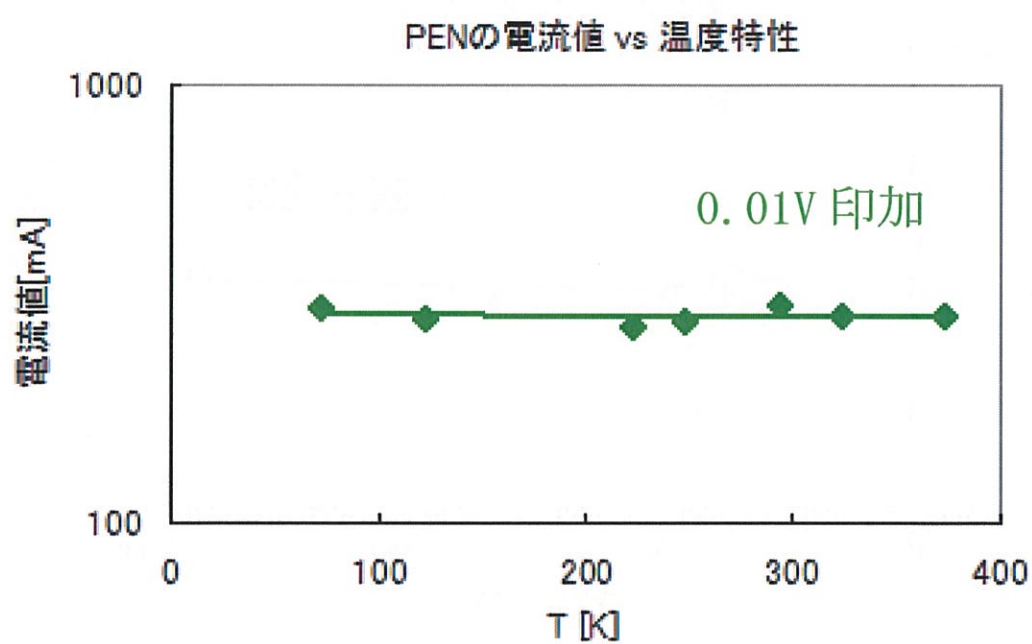


図 3-39 PEN 導電パス電流値の低温領域での温度依存性

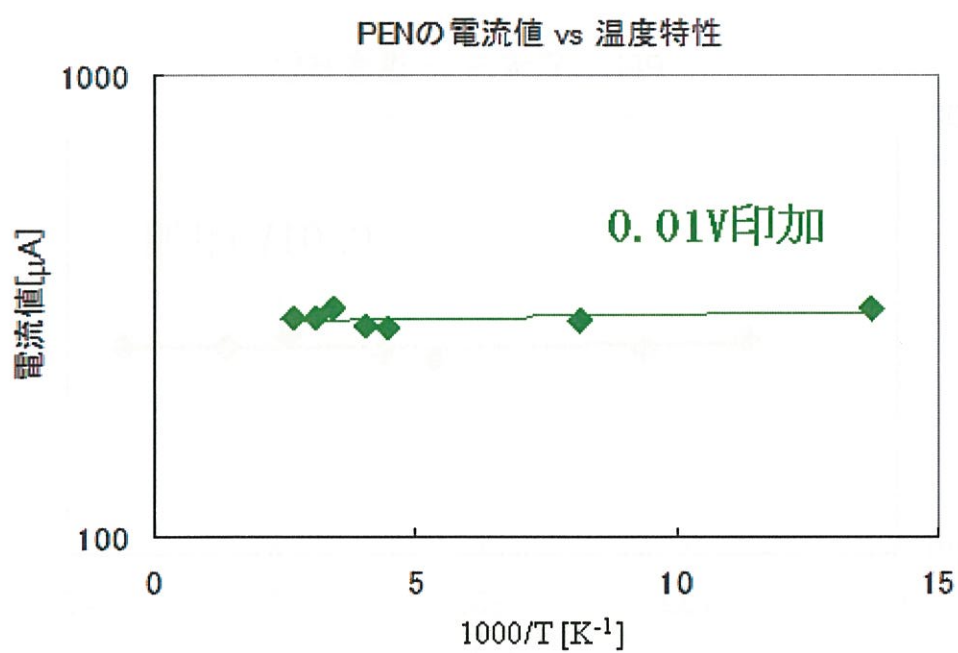


図 3-40 PEN 導電パスの低温領域のアレニウスプロット

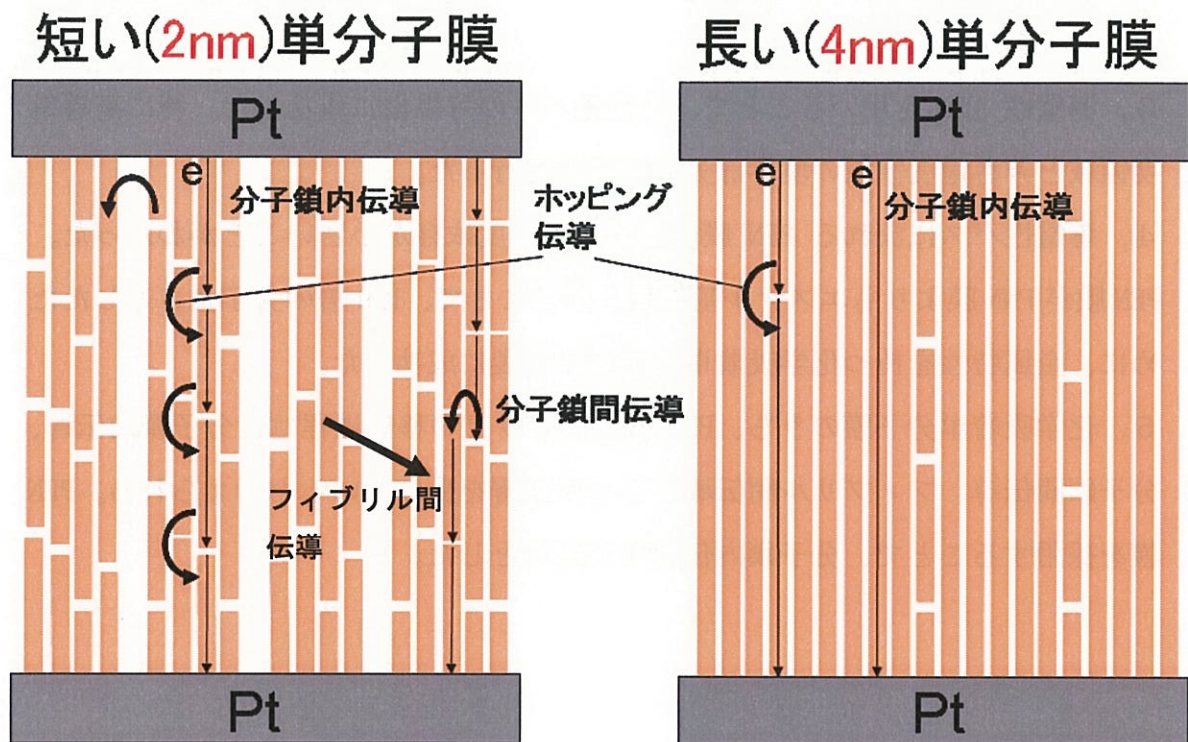


図 3-41 分子内の様々な伝導機構

## 3.5 結論

1. 化学吸着単分子膜を選択し、水滴を化学吸着単分子膜と接触させ、直流電圧を印加し、電解酸化重合を行うことで、 $\pi$ 電子共役結合を形成する工程を確立させた。
2. 化学吸着単分子膜の導電性パスの導電率が、金属の中でも Pt と同程度であることがわかった。
3. 導電性 AFM を用いることで、導電性パスの可視化に成功した。特に高導電度領域と非導電度領域の境界部分の可視化を行った。
4. 導電性パスに流れる PEN 膜の電流値の温度依存が小さいことがわかった。PEN 膜が PNN 膜よりもエステル基を導入することで、1.9 倍の分子長さとしたために、金属特性を持つ化学吸着単分子膜の作製に成功した。
5. 化学吸着単分子膜のうち、PNN 膜のキャリアの移動過程は、分子鎖内伝導、分子鎖間伝導、フィブリル間伝導の3つの影響を受けていると考えられる。PEN 膜を採用することで、分子鎖内伝導を支配的とした。

## 参考文献

- [1] A. Aviram and M. A. Ratner, ed.: "Molecular Electronics" (The New York Academy of Sciences, New York, 1998). A. Aviram and M. A. Ratner: Chem. Phys. Lett. **29**, 277 (1974).
- [2] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams and J. R. Heath: Science **285**, 391 (1999).
- [3] O. Harnack, W. E. Ford, A. Yasuda, and J. M. Wessels: Nano Letters **2**, 919 (2002).
- [4] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail & R. Robson: Nature **369**, 727 (1994).
- [5] M. Salmeron, G. Neubauer, A. Folch, M. Tomitori, D. F. Ogletree and P. Sautet: Langmuir **8**, 3600 (1993).
- [6] J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parkh and S. V. Atre: J. Am. Chem. Soc. **117**, 9529 (1995).
- [7] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour and P. S. Weiss: Science **271**, 1705 (1996).
- [8] T. Ishida, W. Mizutani, U. Akiba, K. Umemura, A. Inoue, N. Choi, M. Fujihira and H. Tokumoto: J. Phys. Chem. **B103**, 1686 (1999).
- [9] T. Ishida, W. Mizutani, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira and H. Tokumoto: J. Phys. Chem. **B104**, 11680 (2000).
- [10] D. Anselmetti, T. Richmond, A. Baratoff, G. Borer, M. Dreier, M. Bernasconi and H. J. Gunterrodt: Europhys. Lett. **25**, 297 (1994).
- [11] R. P. Andres, J. D. Bielefield, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. Mahoney and R. G. Osifin: Science **273**, 1690 (1996).
- [12] G. Leatherman, E. N. Durantini, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S. Stone, Z. Zhou, P. Lez, Y. Z. Liu and S. M. Lindsay: J. Phys. Chem. **B 103**, 4006 (1999).
- [13] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris and S. M. Lindsay: Science **294**, 571 (2001).
- [14] D. J. Wold and C. D. Frisbie: J. Am. Chem. Soc. **122**, 2970 (2000).

- [15] T. Ishida, W. Mizutani, Y. Aya, H. Ogiso, S. Sasaki and H. Tokumoto: J. Phys. Chem. **B106**, 5886 (2002).
- [16] G. Leatherman, E. N. Durantini, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S. Stone, Z. Zhou, P. Lez, Y. Z. Liu and S. M. Lindsay: J. Phys. Chem. **B103**, 4006 (1999).
- [17] T. Ishida, W. Mizutani, Y. Aya, H. Ogiso, S. Sasaki and H. Tokumoto: J. Phys. Chem. **B106**, 5886 (2002).
- [18] A. Rochefort, R. Martel and P. Avouris: Nano Lett. **2**, 877 (2002).
- [19] W.A. Little, Phys. Rev. **134**, A1416 (1964).
- [20] C.K.Chiang, C.R.Jr. Fincher, Y.W.Park, A.J. Heeger,, H. Shirakawa, E.J.Louis, S.C. Gau, A.G.MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. **39**, 572(1977).
- [21] J. Sagiv and M. A. Ratner: Chem. Phys. Lett. **29**, 277, (1974).
- [22] E. E. Polymeropoulos, J. Sagiv: J. Chem. Phys., **69**, 1936(1978).
- [23] J. Sagiv: J. Chem., **18**, 339(1979).
- [24] J. Sagiv: J. Chem., **18**, 346(1979).
- [25] J. Sagiv: J. Am. Chem. Soc., **102**, 92(1980).
- [26] L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv: Thin Solid Films, **100**, 67(1983).
- [27] R. Maoz, J. Sagiv: J. Colloid Interface Sci., **100**, 465 (1984).
- [28] J. Gun, R. Iscovici, J. Sagiv: J. Colloid Interface Sci., **101**, 201(1984).
- [29] M. Pomerantz, A.Seguller, L. Netzer, J. Sagiv: Thin Solid Films, **132**, 153(1985).
- [30] R. Maoz, J. Sagiv: Thin Solid Films., **132**, 135 (1985).
- [31] J. Gun, J. Sagiv: J. Colloid Interface Sci., **112**, 457(1986).
- [32] S. R. Cohen, R. Naaman, J. Sagiv: J. Phys. Chem., **90**, 3054(1986).
- [33] E. Sabatani, I. Rubinstein, R. Maoz, J. Sagiv: J. Electroanal. Chem., **219**, 365 (1987).
- [34] R. Maoz, J. Sagiv: Langmuir, **3**, 1034 (1987).
- [35] R. Maoz, J. Sagiv: Langmuir, **3**, 1045 (1987).
- [36] S. R. Cohen, R. Naaman, J. Sagiv: J. Phys. Rev. Lett., **58**, 1208 (1987).



- [37] R. Maoz, L. Netzer, J. Gun, J. Sagiv: J. Chimie Physique, **85**, 1059 (1988).
- [38] N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner: J. Am. Chem. Soc., **111**, 6136 (1988).
- [39] N. Tillman, A. Ulman, T. L. Penner: Langmuir, **5**, 101 (1989).
- [40] A. Ulman: J. Mat. Ed. **11**, 205 (1989).
- [41] A. Ulman, N. Tillman: Langmuir, **5**, 1418 (1989).
- [42] A. Ulman, J. E. Eilers, N. Tillman: Langmuir, **5**, 1147 (1989).
- [43] N. Tillman, A. Ulman, J. Elman: Langmuir, **6**, 1512 (1990).
- [44] S. D. Evans, A. Ulman: Chem. Phys. Lett., **170**, 462 (1990).
- [45] S. D. Evans, E. Urankar, A. Ulman, N. Ferris: J. Am. Chem. Soc., **113**, 4121(1991).
- [46] S. D. Evans, A. Ulman, R. Sharma: Langmuir, **7**, 156 (1991).
- [47] C. N. Sayer and D. M. Collard, Langmuir **11**, 302(1995).
- [48] R. L. McCarley and R. J. Willicut, J. Am. Chem. Soc. **120**, 9296 (1998).
- [49] N. Mino, H. Tamura, K. Ogawa, Langmuir, **7**, 2336(1991).
- [50] J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc., **102**, 92(1980).
- [51] K. Ogawa, T. Ohtake, T. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 5904(2000).
- [52] K. Ogawa, N. Mino, K. Nakajima, Y. Azuma, T. Ohmura, Langmuir **7**, 1473 (1991).
- [53] M. Satoh, K. Kaneto, K. Yoshino, Synth. Met. **14** (1986) 289.
- [54] k. Ogawa, N. Mino, S.-I. Yamamoto: Thin Solid Films **468** (2004) 240-243.
- [55] S.-I. Yamamoto, and k. Ogawa: Solid State Devices and Materials, pp796, 2006.
- [56] S.-I. Yamamoto, and k. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 45, No. 3B, (2006) pp. 2026-2032.
- [57] S.-I. Yamamoto, and k. Ogawa: Surface Science, Vol. 600, No. 18, (2006) pp.4294.
- [58] S.-I. Yamamoto, and k. Ogawa: Journal of Physics: 61 (2007) 1282.
- [59] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita: Journal of Physics: 61 (2007) 1276-1281.

- [60] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda and I. Yamashita: Japanese Journal of Applied Physics vol. 46, No. 8B, (2007), pp. 5647.
- [61] S.-I. Yamamoto, and K. Ogawa: Journal of Physics 100 (2008) 12030.
- [62] S.-I. Yamamoto, K. Ogawa: Japanese Journal of Applied Physics vol. 47, No. 7, 2008, pp. 6142-6145.
- [63] S.-I. Yamamoto and K. Ogawa: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1091-AA07-41 (2008).
- [64] S.-I. Yamamoto: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1094-DD08-01 (2008).
- [65] K. Ogawa, N. Mino, S.-I. Yamamoto, and T. Ohtake: Journal of Nanotechnology, ID 560830, 8 pages(2011).
- [66] 吉野勝美、小野田光宣、高分子エレクトロニクス、コロナ社(1996)
- [67] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 11(1974).
- [68] H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. C. S. Chem. Commun., 578 (1977).

## 第4章フェリチンたんぱく質超分子の作製と特性評価

### 4.1 緒言

現在の情報技術産業を支えているシリコン半導体デバイスは、従来からプレーナ技術を基にした基本的な構造は変わっておらず、MOS(金属酸化膜半導体)FET(電界効果型トランジスタ)などは単純な微細化により、その性能が向上するというスケーリング指針にそって発展が続いてきた。特に、近年微細化の勢いはより一層加速しており、例えば MOS トランジスタにおいてはゲート絶縁膜としてのシリコン酸化膜の有効膜厚(EOT)が約 1nm という状況に達している[1]。この厚さでは酸化膜を流れるトンネル電流が増大し、集積回路の待機時でさえ消費電力が非実用的に大きくなる問題がある。また、本来性能を向上させるための微細化であっても、MOS トランジスタの寸法が小さくなるため、閾値を制御しているチャネル部の不純物数が減り、電気特性のばらつきの原因となる。さらに微細化した結果、大規模化する作製システムの信頼性の確保や評価が難しくなり、費用対効果の面でメーカー側にとって大きな負担となることは明らかである。これら諸問題により、今後、微細化だけでは半導体デバイスの性能向上が見込めず、新素材・新構造の導入がもはや避けられないという大きな転機を迎えているといえる。

情報技術の発展に伴い大容量記憶への要求はますます強くなり、DRAMを始め、SRAM、フラッシュメモリなどの様々な種類のメモリ集積回路が開発されており、理想的なメモリデバイスを求めて現在も研究が盛んに行われている。ここで言う理想的なメモリとは、大容量・不揮発性・高速読み出し・高速書き込み・低消費電力・高信頼性・多書き換え回数などの特性を同時に満たしている。その中でも特に不揮発性メモリへの期待は高く、強誘電体メモリ(FerAM)や磁気メモリ(MRAM)などの研究・開発が激化している。

現在、不揮発性メモリで最も一般的なフラッシュメモリは、携帯電話やデジタルカメラ向けなどに爆発的に普及しているが、大きなデメリットは書き込み速度が遅いこと・書き込み電圧が高いこと、そして書き込み回数が1万回程度に制限されていることである。また、記憶保持時間を十分長くするためにはゲート酸化膜を薄くすることが出来ないため、スケーラビリティに乏しく、これ以上の微細化は困難であるとされている。そこで新しい不揮発性メモリとして、ナノドット構造を利用したメモリが注目を集めている[2, 3]。これはフラッシュメモリの記憶ノードが一個の大きなフローティングゲートから出来ているのに対し、複数のナノスケールのフローティングドット構造を記憶ノードとして利用するものである。万が一、トンネル酸化膜が破壊されても、ドット一個からの電荷の流れを抑えることができ、デバイス全体としては正常に動作し、不良となることはない。従って高い信頼性を得ることが可能であり、また電荷保持時間が確保できれば酸化膜を薄くして直接トンネルにより電子を注入できるため、高速・低電圧動作・不揮発性・低消費電力・高信頼性・高書き換え回数および高集積化が可能であると考えられている。

このような現状を打破するため、近年、プレーナー構造に変わる新立体構造(FinFET)や、酸化膜に代わる高誘電率絶縁材料、メタルゲート構造などが注目されている。また、有機・無機の境界を越えて、両者のメリットを融合した新たなデバイスを作製する試みも盛んである。有機トランジスタや分子デバイス、そしてバイオテクノロジー[4]がそれである。

近年のバイオテクノロジーの発展は目覚ましく、この分野が対象とする生体システムにおいてはナノメートルサイズの方法(ナノブロック)が自己組織的に組み上がることで微細構造を構築している。例えば生物を形作っている細胞は、ナノメートルサイズの部品、タンパク質やリン脂質膜、糖鎖、核酸などの生体超分子によってできている。つまりこれらの超分子が精密に組み上がったものが生物であり、その相互作用により生物の高度な能力、機能が実現されている。

ここで生体超分子の代表であるタンパク質は、細胞の中できわめて多様なものが相互作用しながら働いているが、特定のタンパク質は体中のどの細胞中でも全く同一の物が合成されている。これは生命が進化の過程で獲得した修復機構を有する安定な「遺伝子」情報を「設計図」として利用してタンパク質を合成する仕組みを持っているからである。この仕組みは工業における規格品とみて取ることが出来る。すなわちある特定のたんぱく質は、同じ図面から作られた全く同じ構造を持つ規格品と捉えることができる。この考えに基づくと、無機材料を担持させたタンパク質を「ナノブロック」として用いてナノ構造を作製し、その後、何らかの方法でタンパク質を除去すればひじょうに精密な無機材料のナノ構造を作製することが可能である。この手法を用いたデバイス作製プロセスは従来の半導体プロセス技術とバイオナノテクノロジーを融合した新しいデバイスプロセスであり、「バイオナノプロセス」と呼ばれている[4-8]。

### 4.1.1 研究目的

ナノメートル単位でしかも効率的に大規模な構造作製を行う場合、生物の手法を模倣することはきわめて効果的であると考えられている。生物は驚くほど形態・生態の多様性を示す。また巧妙な能力も持っているが、それらは全て極微小な部品から構成されている。部品とは生体超分子のことであり、生物の巧妙な能力や高度な機能はこのナノメータサイズの生体超分子のコンビネーションで実現されている。またそれらは自己再生産と自己集合を繰り返し、ナノマシンの集合体として巨大なエネルギーを生産し続けてきた。生体超分子の中心はタンパク質であるが、高度の機能を実現するためには生体内でタンパク質が精巧に配置されているように、高度な配置や配列化が必要である。

本研究では、特にバイオナノプロセスに用いるナノブロックとして、フェリチンタンパク質に着目した。球殻状タンパク超分子フェリチンは生物界に広く存在する鉄貯蔵用のタンパク質であり、バイオミネラリゼーションにより内部空孔に鉄ナノパーティクルコアを形成することが可能である。

このタンパク質を配列化することでナノメータサイズの機能構造体、とりわけ電子デバイスを作製しようとする試みを提案する。フェリチンコアを電子デバイスとして利用するには、構造的な構成の第一段階として、基板上に2次元配列させる必要がある。とりわけシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) などの絶縁膜上に配列させることは現在の電子デバイスの構造を考慮すると非常に重要な意味を持つ。国内では生体超分子、特にタンパク質の配列制御によるデバイスを意識して基板上タンパク質配列化、2次元結晶化の試みがなされてきた。1980年代後半から古野らは合成ポリペプチド (PBLH、poly-benzyl-L-hystidine) を使って、いくつかのタンパク質の2次元結晶を得ている[9-11]。

本研究では、この鉄内包フェリチンコアを評価することでフローティングゲート MOS デバイスなどへの応用の可能性を検討した。

鉄内包フェリチンにおいては、鉄は内部に絶縁性の  $9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  として保存されており、コアをメモリの良質な電荷保持ノードとして用いるためには金属へ還元・改質することが必要である。これまで、図 4-1 のような還元方法として酸化鉄コアを直接還元雰囲気中で処理するという方法が検討されてきた[12]が、処理後コアが大気暴露されることにより再酸化してしまう問題があった。また有機トランジスタなどの低温プロセスが必須である電子デバイスでは、高温処理が出来ないという課題が発生する。これらの課題が解決すれば、有機・無機デバイスを問わず、例えば図 4-2 のようなフェリチンを具備した電子デバイスを作製することが可能となるはずである。図 4-3 にはフェリチンコアを用いたフラッシュメモリー電子デバイスの3次元模式図を示す。

そこで、本研究では将来に向けた電子デバイス用の酸化鉄コアの室温還元を実現する還元鉄(Fe)コアの評価を目的とする。

## 4.2 タンパク質超分子・フェリチン粒子

本研究では、生体システムを利用したデバイス作製プロセスの確立を目指し、フェリチンと呼ばれる生体内に存在する籠状タンパク質超分子をナノブロック

として選択した。図 4-4 にフェリチンの模式図を示す。通常、生体内のフェリチンは直径 12 nm の球状のタンパク質外殻を有しており、内側に直径 7 nm の酸化鉄コア ( $9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) を保持している [13, 14]。

外殻のタンパク質部分は一本のポリペプチド鎖から形成される 2 種類のサブユニット (L サブユニットと H サブユニット、ただし L は light、H は Heavy を意味する) が合計 24 個集合することで形成されており、その割合は様々である。またフェリチンは通常のタンパク質に比べ高い熱安定性と pH 安定性を示し、特にコアを持たないフェリチンはアポフェリチンと呼ばれている。本来フェリチンは生体内での鉄イオン量を調整する働きをする。つまり、まわりの環境に応じて鉄イオンの供給と吸収が可能となる。

本研究では、フェリチンをデバイスプロセスに利用するため、遺伝子工学的にアミノ酸の末端側の 8 残基を削り、サブユニットに L 鎖のみを有する Fe 内包リコンビナントフェリチンを用いた。

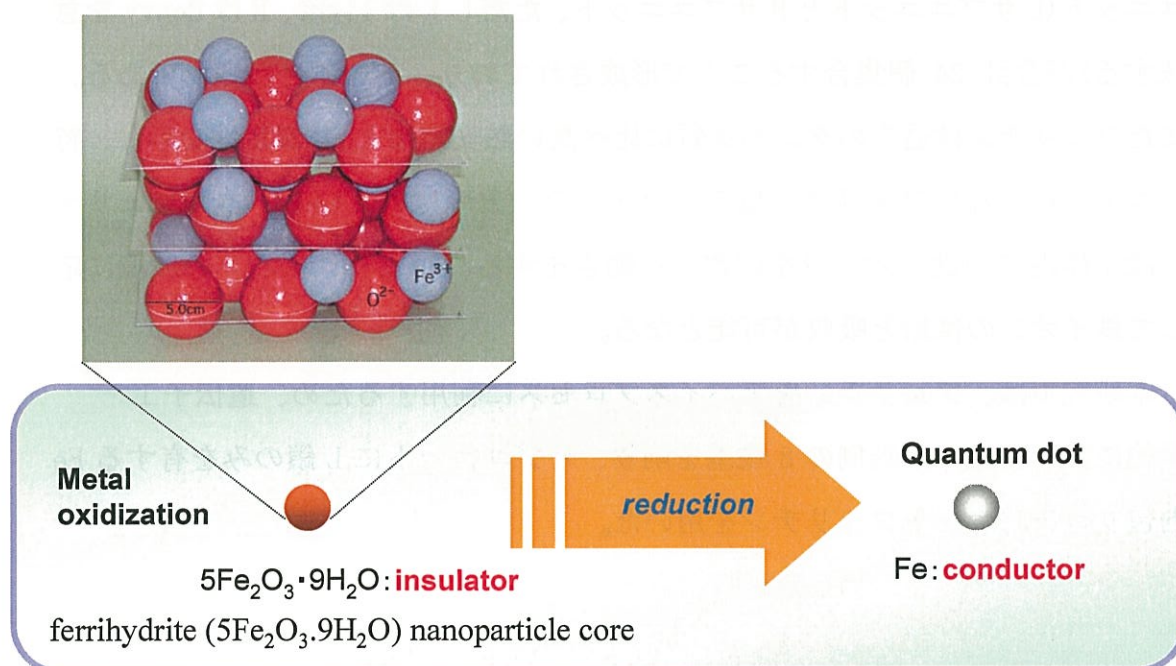


図 4-1 酸化鉄コアの還元プロセス



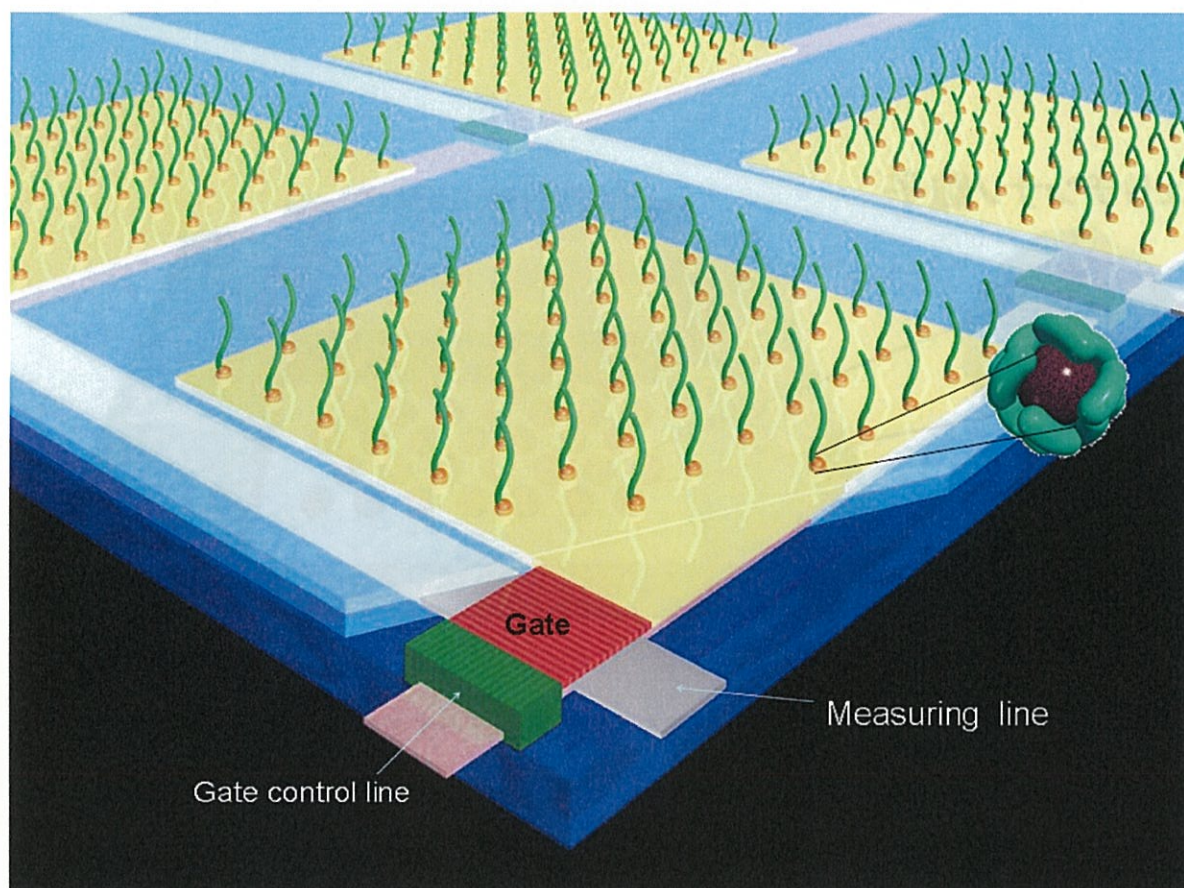


図 4-2 フェリチン分子を用いた電子デバイスへの応用

フェリチンナノ粒子

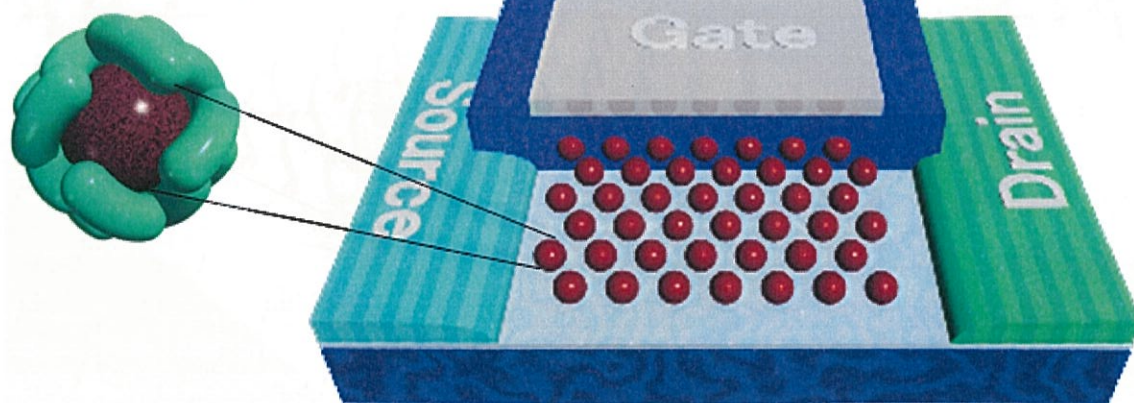


図 4-3 フェリチン分子を用いた電子デバイスの 3 次元構造

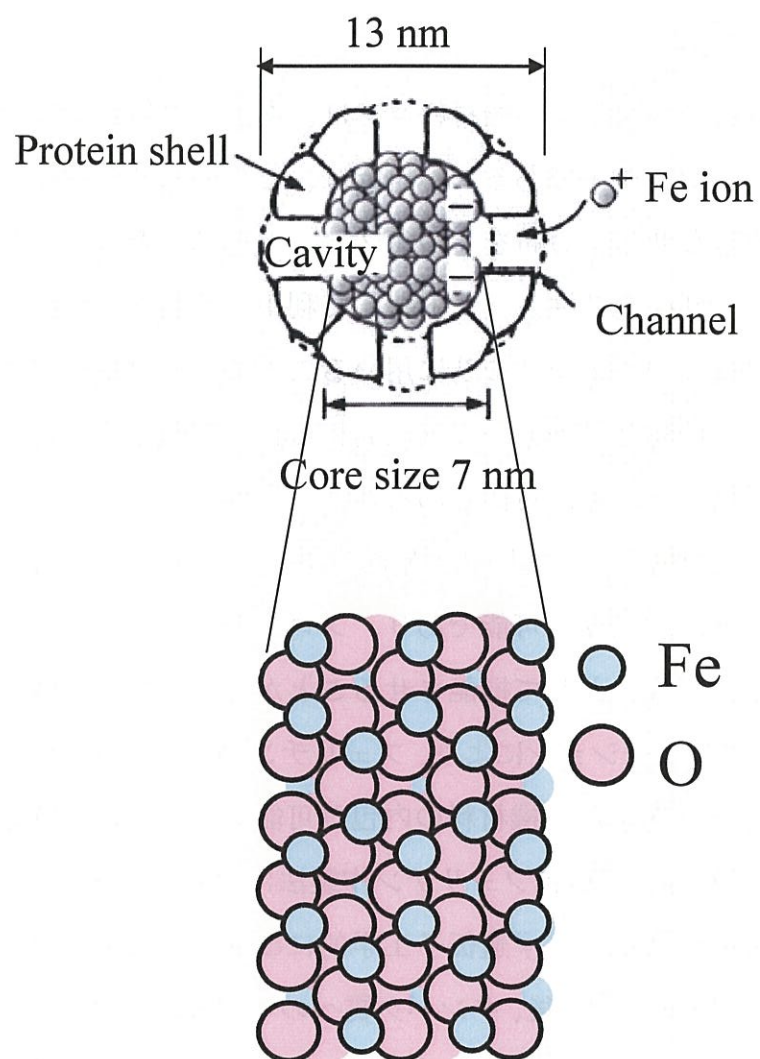


図 4・4 フェリチンの模式図

## 4.3 Fe 内包フェリチン作製とシリコン基板への直接吸着

### 4.3.1 はじめに

フェリチン内部に形成される無機材料コアは、タンパク質が鋳型として働くため、直径が均一なナノ粒子である。本研究は、このフェリチンタンパクコアをひじょうに単分散なサイズ分布をもつナノドット(コア)として捉え、フローティングゲートメモリの電荷注入ノードとして利用することを目指している。形状にバラツキの少ないコアをメモリに用いることで、安定なデバイス動作が期待される。また有機超分子の分子-基板間相互作用を利用することで、任意の場所にコアを配列することが可能であると考えられる。さらに、フェリチンに内包させる無機物を変え、仕事関数の異なるナノドット 2 次元配列を同一基板上に作製することが理論的に可能であり、フローティングゲートメモリを、多値技術を採用したメモリとして機能させることが可能となると考えられる。現在、バイオミネラリゼーションにより、フェリチン内部には Fe, Co, Ni, CdSe, CdS, ZnSe, InO などの様々な無機材料の内包が可能となっている[15]。

本節では研究に用いた Fe 内包フェリチン作製法について述べる。Fe 内包フェリチンタンパク質の作製は、まず遺伝子工学的に改質されたリコンビナントアポフェリチンを精製する。その後、タンパク質へのコア導入および精製を経て、実験に用いるフェリチンが作製される。また、フェリチンを  $\text{SiO}_2$  基板上に吸着させる際の条件を確認するため、フェリチン溶液の濃度の差による吸着密度の変化を調べた。

### 4.3.2 アポフェリチンへのコア導入と精製

前節で述べたアポフェリチン(コアを持たないフェリチン)へのコア導入と精製について述べる[16]。まず、金属導入時に生じるアグリゲーションを遠心除去する。さらにフェリチンの多量体を取り除いて単量体フェリチンのみを得る

ためにゲル濾過を行った。その後、ショ糖密度勾配を利用した遠心操作を行うことで、内部が酸化鉄コアで完全に満たされている (full load) フェリチンのみを含む溶液を得た。

### 4.3.3 コア導入

フェリチンを構成するサブユニットには分子量がわずかに異なる L-サブユニットと H-サブユニットの 2 種類が存在する。本研究では、2 次元結晶化のためには均一なフェリチンが望ましい[17]という点、またタンパク質結合部位を持つという点から、遺伝子工学的に作製した L-サブユニットのみからなるリコンビナントアポフェリチン(コアを保持せず、タンク室のみからなるフェリチン)を用いている[18]。このアポフェリチンに水溶液中の Fe(II)イオンを酸化活性部位より Fe(III)イオンとして内部に取り込ませ、直径 7 nm の  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  コアを持つ Fe-fer-8 を作製した。また、本研究で用いた Fe-fer-8 溶液は、デバイス作製時に塩がコンタミネーションとなることを防ぐため、精製過程で NaCl を一切使用せずに水とフェリチンだけの溶液を準備した。

1. 100ml・HEPES バッファー(pH7.0、溶媒:Mili-Q、 $<10^{18}\text{M}\Omega$ )を窒素で 10 min 以上パージし、溶存酸素を除去する。
2. リコンビナントアポフェリチンを最終濃度が 0.5 mg/ml になるように加える。
3. 硫酸アンモニウム鉄を最終濃度が 5 mM になるように加え、12 時間室温放置しフェリチンに Fe 原子を内包させる。
4. 3000 rpm で 20 min の遠心を行う。
5. 溶液中の酸化鉄とリコンビナントフェリチンを分離するため、上清のみ分取し、チューブの底に酸化鉄の沈殿が見られなくなるまで 4 の操作を繰り返す。
6. 限界濾過により溶媒を Milli-Q 水に置換、及びタンパクを濃縮し、試料溶液として用いる。

### 4.3.4 Fe 内包フェリチンのシリコン基板上への直接吸着

Fe 内包フェリチンを用いフローティングゲート MOS キャパシタを作製する際、フェリチンをシリコン基板上に直接吸着させるが、良好なデバイス特性を得るためには単位面積当たりのドット密度を高くし、電荷注入量をより多くすることが重要である。本節ではフェリチンをシリコン熱酸化膜(トンネル酸化膜)上に直接吸着させる際の条件を決定するため、フェリチン吸着後のリンス処理及びフェリチン溶液濃度が吸着密度に与える影響を調べた。

### 4.3.5 実験方法

本研究では特に断りがない限り、ほぼ全てのプロセスにおいて成長層抵抗率：8.50～11.50  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、3 nm 熱酸化膜形成済み、p-Si (100)の市販エピタキシャルシリコンウェハーを用いた。このウェーハーを 10×7 mm の切片に切り出し、超音波洗浄を行った後、UV オゾナイザー (SAMCO、UV-1)を用い、UV オゾン処理による光洗浄を 110  $^{\circ}\text{C}$ 、10 min 行った。UV-オゾン洗浄により、紫外線による有機化合物の分解と、 $\text{O}_3$ の生成及び分解の過程における強力な酸化作用により、有機化合物が揮発性の物質に変化して( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  等)汚染表面より除去される[19]。また、UV-オゾン処理により清浄な基板表面の露出、及び基板表面のヒドロキシル末端の増加により、 $\text{SiO}_2$ 表面の親水性を増すことが可能である。

次に、合成した Fe フェリチンを純水で置換し、濃度を調整 (2 mg/ml, 4 mg/ml) した。その際、溶液に 28 mM MES (2-Morpholinoethanesulfonic acid, monohydrate,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}=213.25$ ) 溶液と 27 mM Tris (Tris[hydroxymethyl]aminomethane  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3=121.1$ ) 溶液を混合し、pH7.0 のフェリチン溶液を得た。バッファーを混入するのはフェリチン間の反発を減少させ、吸着密度を増加させるためである[20]。

上記のフェリチン溶液をピペッターで分取し、基板上に滴下して 10 min 間の吸着を行った。その後、純水リンスの影響による吸着の変化を調べるため、フ

フェリチン溶液を超純水で洗い流した。次に遠心分離機を用いて余分な水を1 min、10,000 rpm で除去した後、自然乾燥した。フェリチンタンパク質は、UV オゾン処理を115 °C、40 min 行うことで除去した[21]。またコアの吸着密度を確認するために、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)を用い、吸着状態の確認を行った。

### 4.3.6 直接吸着法

#### 4.3.6.1 直接吸着法の手順

本節では NaCl や  $\text{MgCl}_2$  などの不純物を用いずに基板に直接吸着する手法を検討した。フェリチンの基板上直接吸着法は以下のステップから構成される。

- I. 任意の基板を準備する
- II. 基板表面にフェリチン溶液を滴下する。
- III. 過剰フェリチン溶液を飛散させ、乾燥させる。

ここでは、まず手順IIIの余剰溶液の飛散と乾燥の方法による吸着量の違いを調べた。本節で用いたフェリチン溶液はすべて馬脾臓由来のフェリチンであり、その溶媒は十分に超純水で置換したものをを用いた。

#### 4.3.6.2 遠心分離ドライ法による直接吸着

上記乾燥工程に遠心分離機を用いることで、余剰溶液を飛散する手法を試みた。この手法で特に重要な点は、余剰溶液の飛散過程において試料が密閉雰囲気にあることである。これにより遠心過程では余剰溶液の飛散のみにとどまり、表面一層分の溶液の乾燥は密閉容器を開放した直後に緩やかに自然乾燥することをねらったものである。したがってフェリチン吸着の多層構造を防ぐことが期待される。以下に実験手順を示す。工程図を図4-5に示す。

- I. P 型シリコン基板をアセトン、メタノール、超純水でそれぞれ5分間超音波洗浄する。
- II. 取り出した基板を乾燥させ、基板表面を十分覆う量のフェリチン溶液を滴



下する。

Ⅲ. 直ちに容器に密閉し、遠心分離機によって余剰溶液を飛散する。

Ⅳ. 密閉容器から試料を取り出し、自然乾燥する。

上記遠心分離の回転速度は、10,000 rpm とする。またフェリチン濃度は 5 mg/ml  
～20 mg/ml とする。



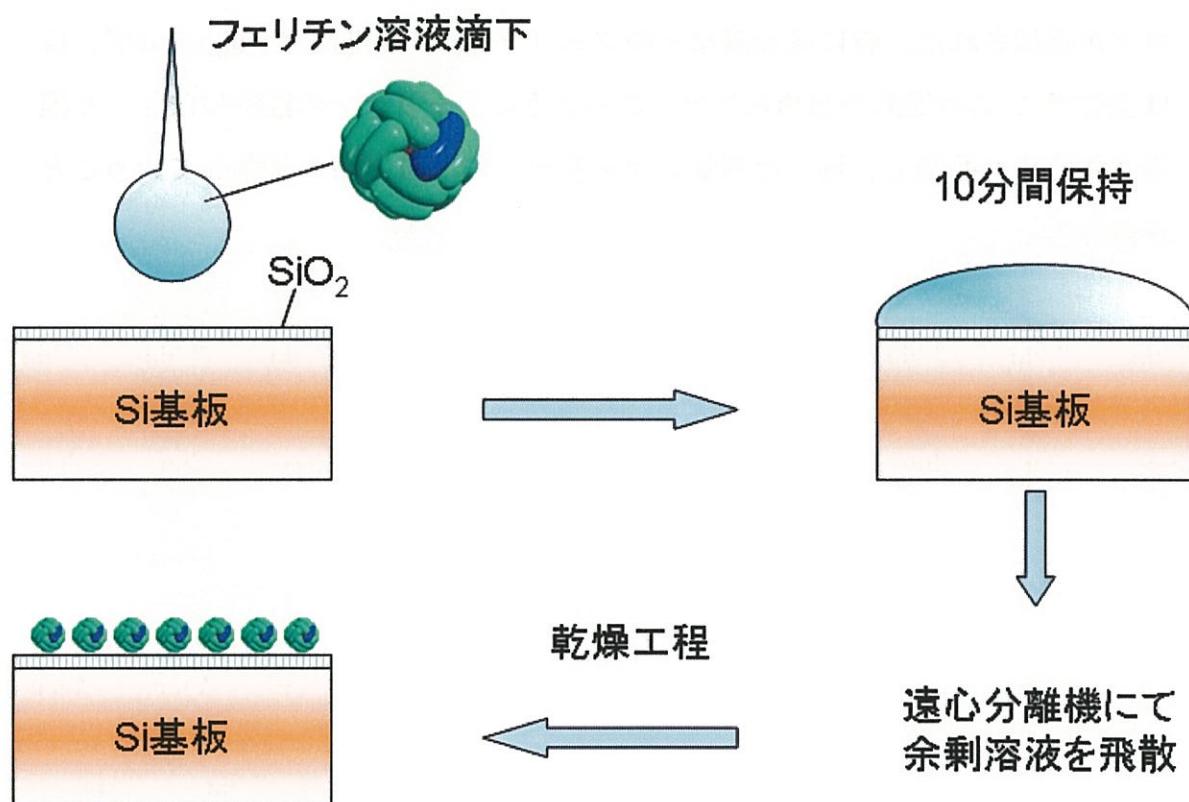


図 4-5 フェリチンたんぱく質超分子の製膜プロセス

### 4.3.6.3 高分解能走査電子顕微鏡(HR-SEM)による観察

フェリチンを用いて作製したシリコン基板上2次元配列のSEM観察を行った。図4-6(a), (b), (c)にそれぞれの観察した結果を示す。密度は、(a)  $2 \times 10^{10}$  個/cm<sup>2</sup>, (b)  $5 \times 10^{10}$  個/cm<sup>2</sup>, (c)  $2 \times 10^{11}$  個/cm<sup>2</sup>であった。白い球状のフェリチンコアが観測された。特に乾燥痕などのフェリチンの多層領域は確認されず、ほぼ全域で1層の配列が認められた。このようにフェリチンの凝集はまったく観察されることは無く、均一な形状のフェリチンが、ほどよく分散していることが分かる。

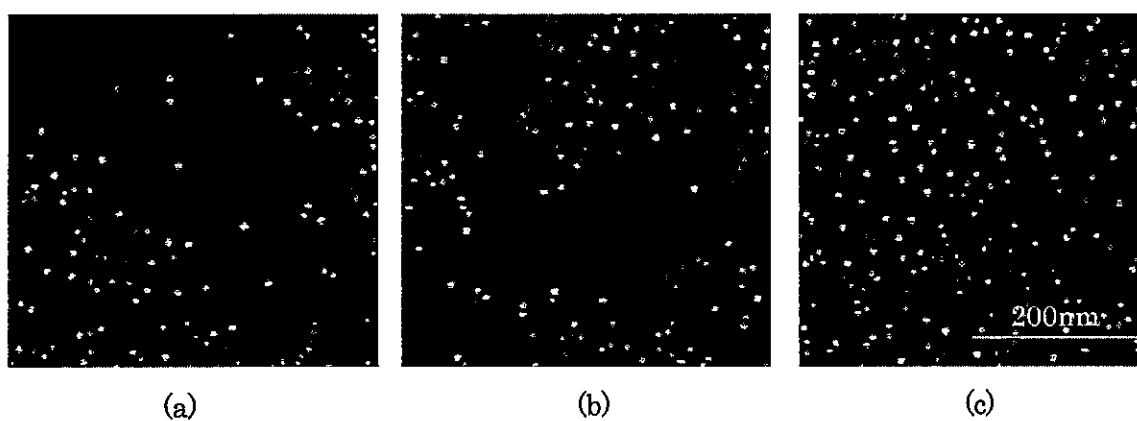


図 4-6 フェリチンの 2 次元結晶配列 (a)  $2 \times 10^{10}$  個/cm<sup>2</sup>, (b)  $5 \times 10^{10}$  個/cm<sup>2</sup>,  
(c)  $2 \times 10^{11}$  個/cm<sup>2</sup>

#### 4.3.6.4 表面改質による吸着量変化

次に基板表面の親水性・疎水性の違いによる吸着量の変化の違いを評価した。親水性表面基板はシリコン基板表面の自然酸化膜に紫外線を照射することで得た。その後、超純水で十分に洗浄したものを用いた。ただし、フェリチン溶液濃度は20 mg/mlとし、溶媒は純水を用いた。図4-7に親水性・疎水性表面へのフェリチン吸着の結果をそれぞれ示す。条件は、(a)親水性、(b)やや親水性、(c)疎水性、(d)親水性と疎水性が混在する(境界領域)場合である。親水性表面の吸着量に比べて疎水性表面の吸着量はひじょうに低いことが確認された。これは乾燥過程において、表面張力と親水性による基板表面残存溶液量が異なることが原因であると考えられる。遠心分離機にかけた後、密閉容器から取り出した直後の基板表面を目視によって確認すると、親水性表面では未乾燥の溶液が基板表面全体に偏りはなく残存しているのに対して、疎水性表面では密閉容器中においても残存溶液は確認されなかった。

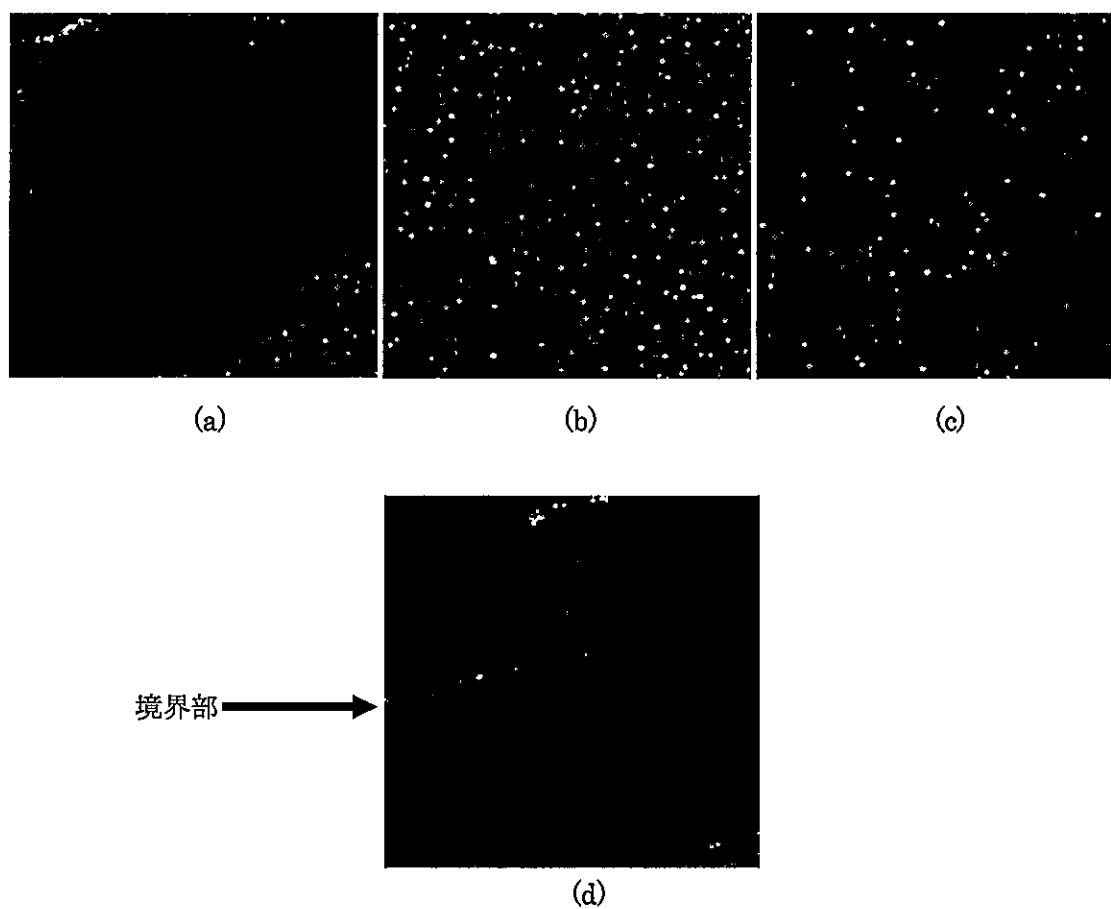


図 4-7 基板表面の親水性・疎水性の差によるフェリチン吸着量の変化の違い  
(a)親水性, (b)やや親水性, (c)疎水性, (d)親水性と疎水性が混在する(境界領域)場合

#### 4.3.6.5 タンパク質の選択的除去

前節で述べたフェリチン2次元配列を本研究の目的実現に向けて加工するため、すなわちフェリチンコアをナノドットとして利用するためには、フェリチンのタンパク質部分が不要である。また半導体プロセスにおいて有機物は不純物の代表として古くから知られており、電子デバイスに様々な点で致命的な悪影響をおよぼす。したがってシリコン基板上フェリチン2次元配列を乱すことなくタンパク質のみを選択的に除去することが重要な課題となる[21, 22]。本章では、2次元配列基板を用いてたんぱく質の選択的除去を試みた。

本節ではタンパク質の選択的除去のため、UV オゾン処理装置を用いた実験を行い、エックス線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)、透過電子顕微鏡 (Transmittance Electron Microscopy : TEM)、二次イオン質量分析計 (Secondary Ionization Mass Spectrometer (SIMS)) を用いて評価した。

#### 4.3.6.6 UV オゾン処理による外殻タンパクの除去

UV オゾン処理とは波長 185 nm の紫外線と 254 nm 波長の紫外線を同時に照射し、前者はオゾンの発生を後者はオゾンの活性化を促す、いわゆる光洗浄によって物質の表面洗浄（改質）を行うものである[23]。光洗浄とは、紫外線の照射に加えて、オゾンの強い酸化力によって種々の有機物の結合を切断し、酸化分解や気化により表面の洗浄を行うことである。また今回の実験には、さらにその効果を向上させるため、あらかじめオゾン発生器によって生成されたオゾンを反応室内におくり込むことの出来る SAMCO 社製 UV300 を用いた。

以下に実験手法を示す。

- (1) 合成ポリペプチド膜法により Si 基板上フェリチン2次元配列を作製する。
- (2) UV オゾン装置反応室内に試料を入れ十分に窒素置換する。
- (3) UV ランプを照射しオゾンを反応室内に流す。
- (4) 反応室内を十分に窒素置換し試料を取り出す。次に主な実験条件を示す。

UVオゾン処理条件：温度；115℃、圧力；大気圧、処理時間；0～90分、酸素流量；40ml/min

#### 4.3.6.7 HR-SEM による評価

UV オゾン処理を施した基板上的の残留タンパク質を確認する前に、この処理によるフェリチン 2 次元配列に及ぼす影響、主にフェリチンコアの有無および配列の顕著な乱れを調べるため、処理前後の表面 HR-SEM 観察を行った。ただしこの実験では UV 処理時間を 45 分とした。図 4-8(a), (b)に処理前、処理後の HR-SEM 像をそれぞれ示す。これらのコントラスト結果からも UV オゾン処理を施すと、コアが明瞭に確認されることがわかった。これは、UV オゾン処理によってタンパク質の選択的除去が進行したことで、2 次電子のタンパク質によるトラップが減少するからであると考えられる。つまりフェリチンコアならびに基板から放出する 2 次電子が、検出器に到達する絶対量を増加させるためであると考えられる。処理後のフェリチンは、20 万倍の倍率で SEM 観察をしても明瞭に観察できていることがわかる(図 4-8(c)参照)。タンパク質部分はまったく観察されず、白いドット状はすべて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアであることがわかる。低密度から高密度のすべての条件において、ドットの凝集や積層は見られなかった。図 4-9 に図 4-8 の工程説明図を示しておく。

図 4-10 にフェリチンの濃度を増やし、緻密に配列させた透過電子顕微鏡(TEM)写真を示す。濃度は自由に制御可能であることがわかる。また、図 4-10 よりアポフェリチンは存在せず、すべてのたんぱく質にコアが導入されていることがわかる。

図 4-11 にタンパク質の除去前のフェリチンコアの電子線回折像を示す。写真からわかるように、タンパク質内に存在している状態で、コアはすでに多結晶であることを示唆している。

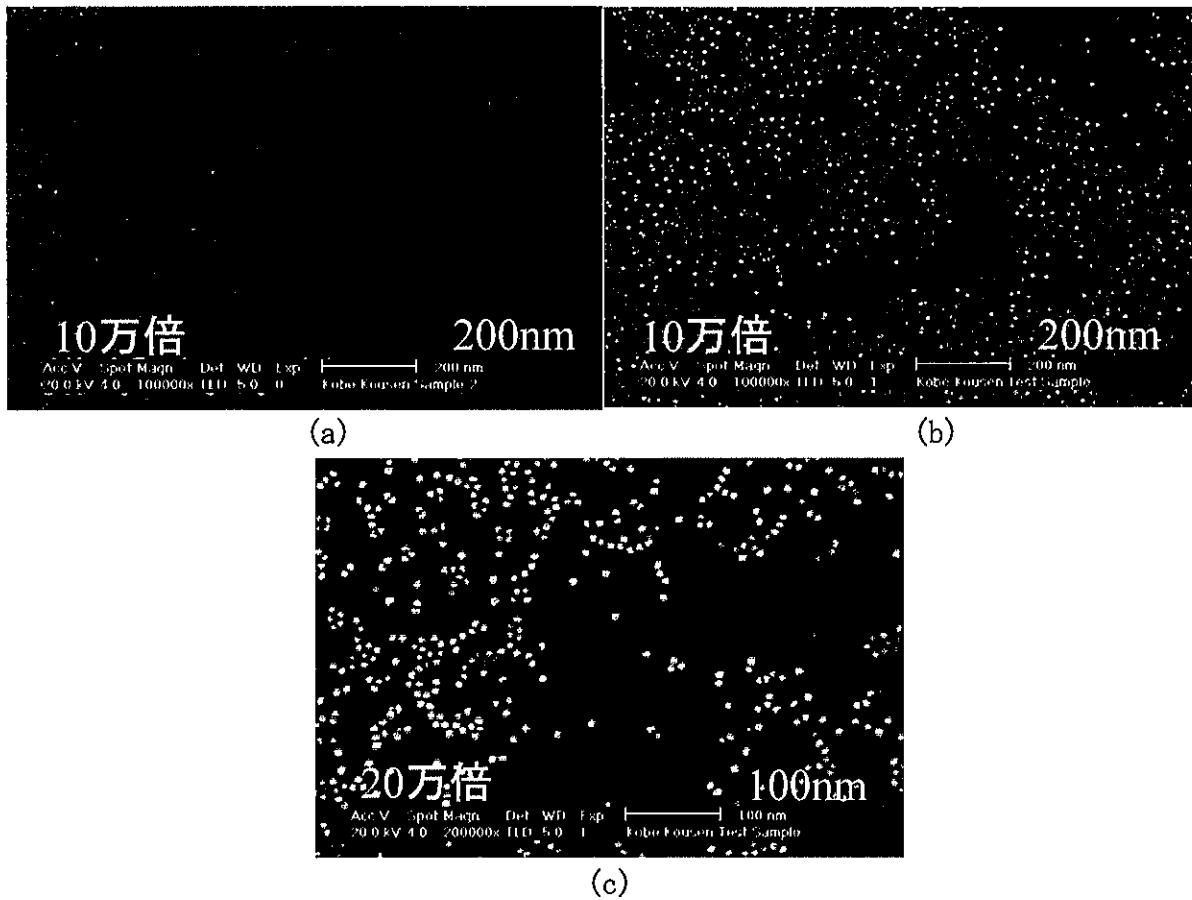


図 4-8 UV オゾン処理前後の SEM 像

- (a) たんぱく付きフェリチン：倍率 10 万倍,
- (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア (たんぱく除去)：倍率 10 万倍,
- (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア (たんぱく除去)：倍率 20 万倍



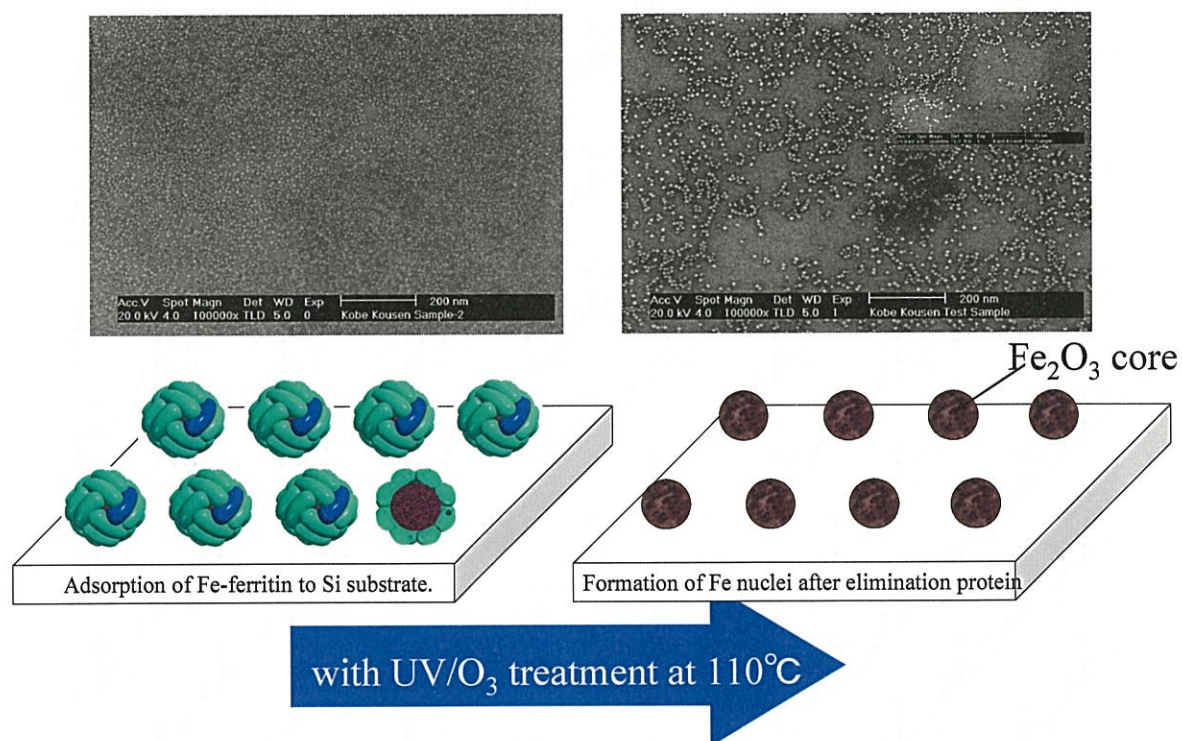


図 4-9 フェリチン粒子のタンパク質除去前後の HR-SEM 像 (撮影場所は異なる) と基板上フェリチンの 2 次元配列

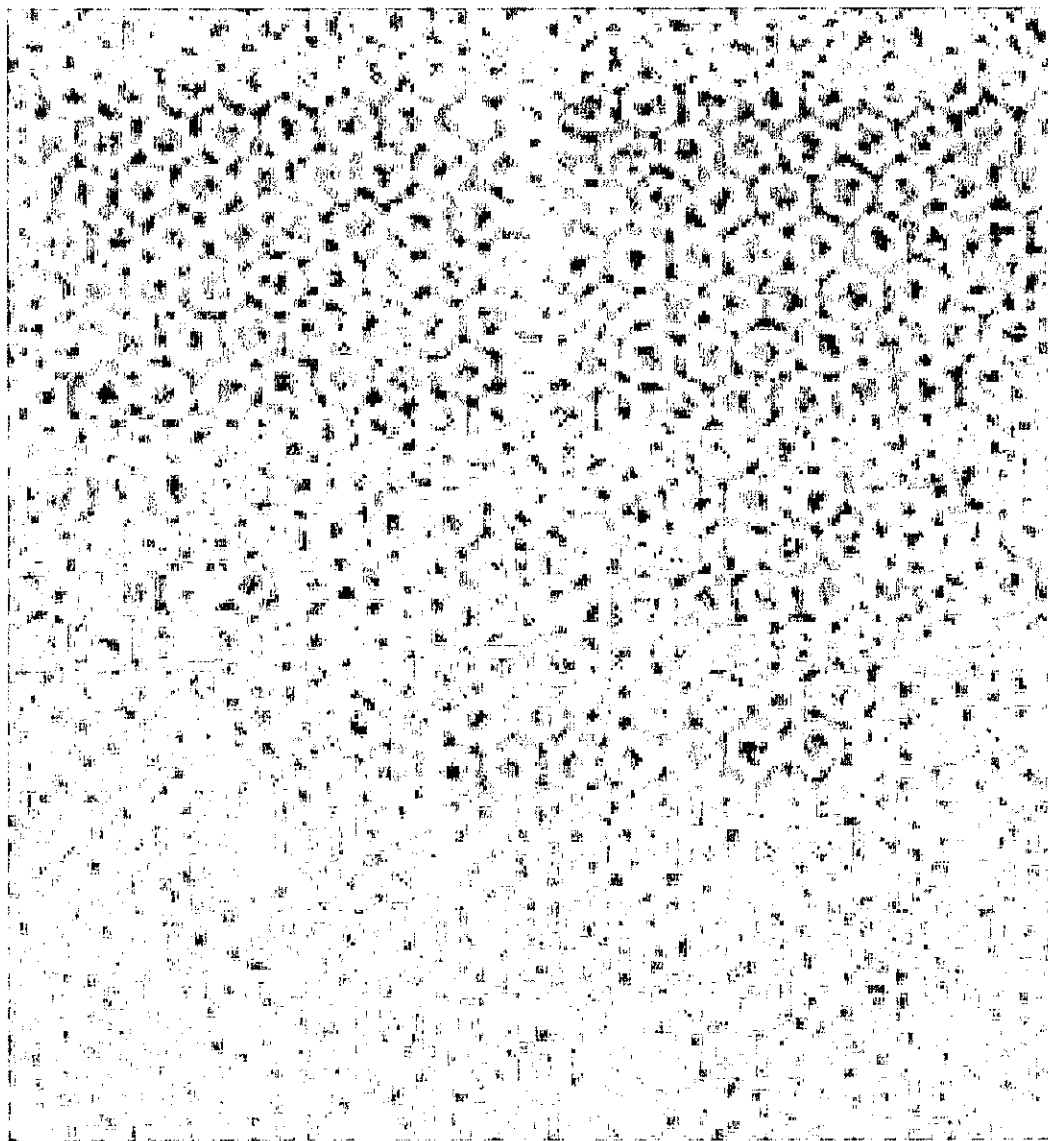


図 4-10 緻密に配列させた UV オゾン処理前のフェリチン TEM 像  
(すべてのたんぱく質にコアが導入済み)

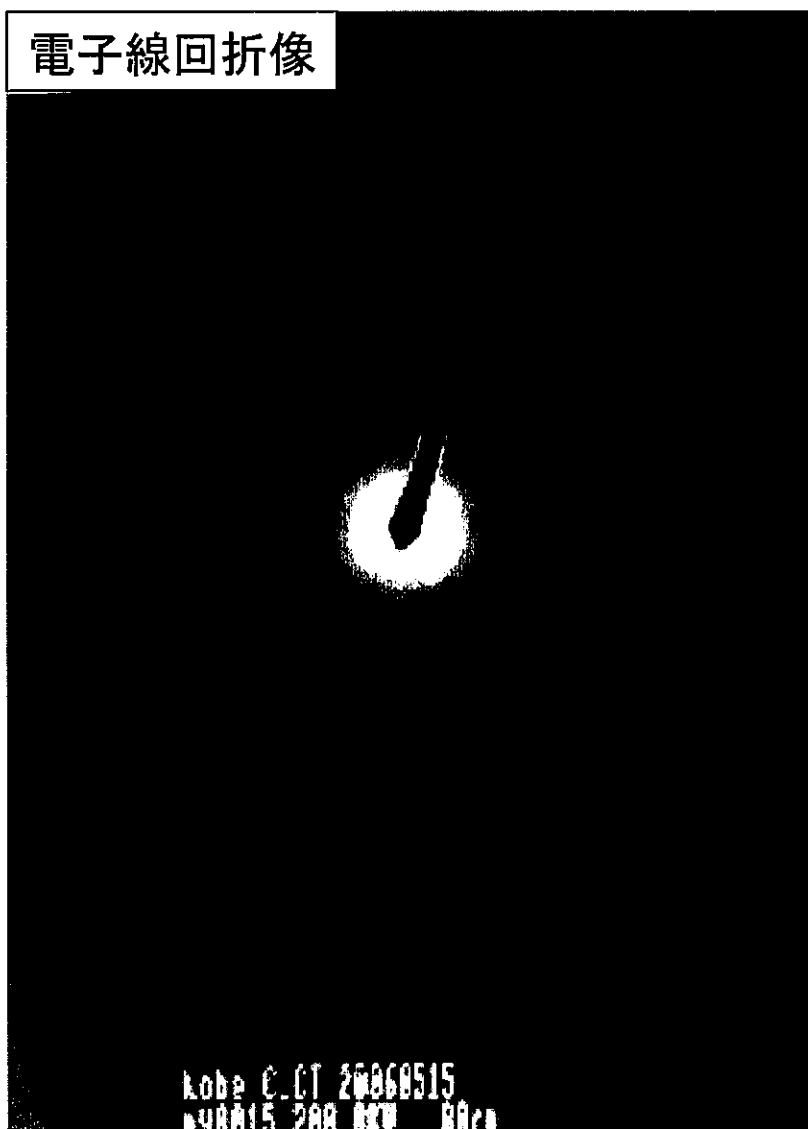


図 4-11 フェリチンタンパク質の除去前の電子線回折像

### 4.3.6.8 XPS/SIMS による評価

フェリチンの外殻にあるタンパク質を UV/オゾン処理することで除去できているかどうかの評価を行った。作製工程を図 4-12 に示す。まず図 4-12(a)に示すように、Si 基板表面上に UV オゾン処理を 115 °C で 40 min 施し、シリコン基板表面を親水性化処理する。続いて図 4-12(b)に示したようにフェリチン 2 次元膜を作製する。さらに図 4-12(c)のように UV オゾン処理を 115 °C で 40 min 施し、タンパク質部分を選択的に除去する。

次に、二次イオン質量分析計 (Secondary Ionization Mass Spectrometer (SIMS)) を用いて、タンパク質のついている試料とタンパク質を除去した試料の比較を行った。試料は、シリコン基板上にフェリチンを配列させたものを用いた。SIMS 測定結果である図 4-13(a), (b)それぞれの横軸は、フェリチン表面からシリコン基板までの深さ方向に対する各元素の信号強度を検知したものである。図 4-13(a)はタンパク除去後であるが、カーボン(元素記号: C)であるタンパク質がほとんど検知されていないことがわかる。一方、図 4-13(b)のタンパク質除去前では、C 元素の信号が表面付近で顕著に現れていることがわかる。本実験では、SIMS で評価することでタンパク質の有無を調べることが可能であることがわかった。

さらにタンパク質等の有機物を由来とする基板表面残留元素を評価するために、X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を用いて調査を行った。上記同様、UV オゾン処理を 115 °C で 40 min 施し、タンパク質部分を選択的に除去した後、直ちに試料を XPS 装置の導入室内に入れ、真空引きを行った。導入室が  $1 \times 10^{-7}$  torr 以下になったことを確認した後、測定室に搬送し、 $1 \times 10^{-9}$  torr 以下で安定するまで保持した。その後、フェリチン分子の組成を分析した。結果を図 4-14 に示す。図 4-14(a)はタンパク質除去前の測定データである。図中の矢印 I の C1s 部分にピークが存在していることがわかる。これはタンパク質除去前であるため、C が存在していると思われる。一方、図 4-14(b)内の矢印部分 II にはピークはまったく見られない。UV/オゾン処理した

後のフェリチンサンプル内にはタンパク質の残留は無く、たんぱく質は完全に除去されていることがわかった。

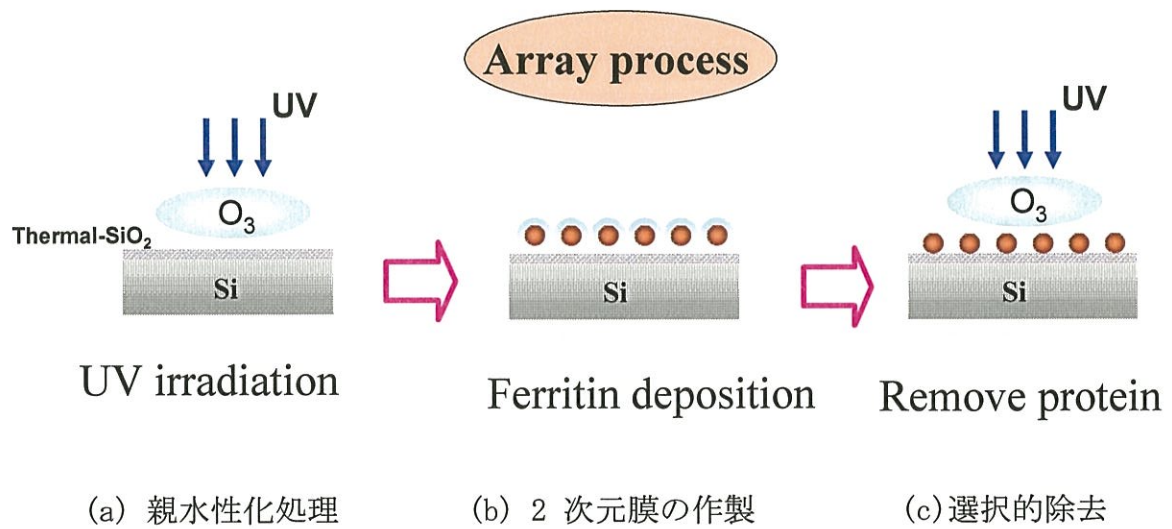


図 4-12 フェリチン  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子のタンパク除去工程

- (a) UV オゾン (115 °C, 40 min) 処理し、シリコン基板表面を親水性化処理  
 (b) フェリチン 2 次元膜を作製  
 (c) UV オゾン処理 (115 °C, 40 min) を施し、タンパク質部分を選択的除去

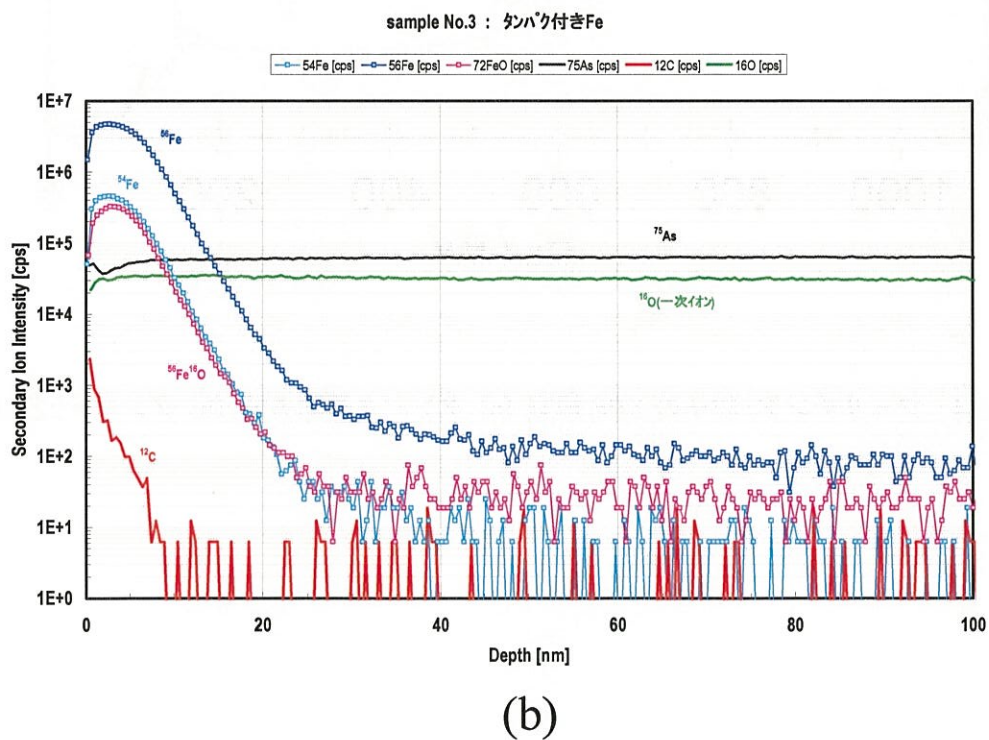
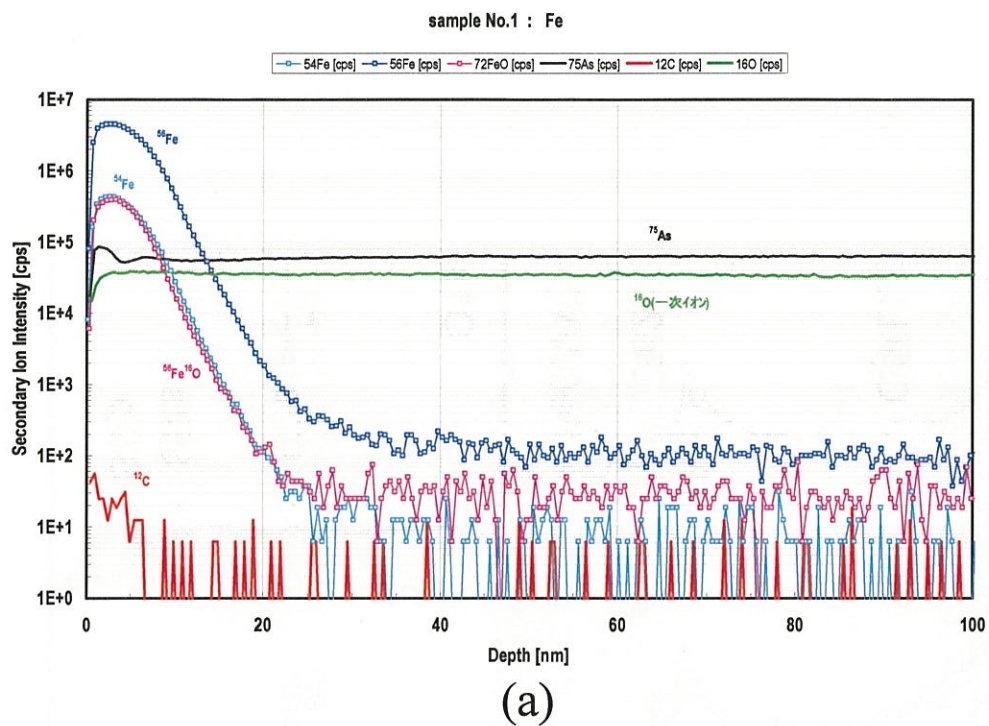


図 4-13 フェリチン  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の SIMS 観察  
(a) タンパク質除去前, (b) タンパク質除去後

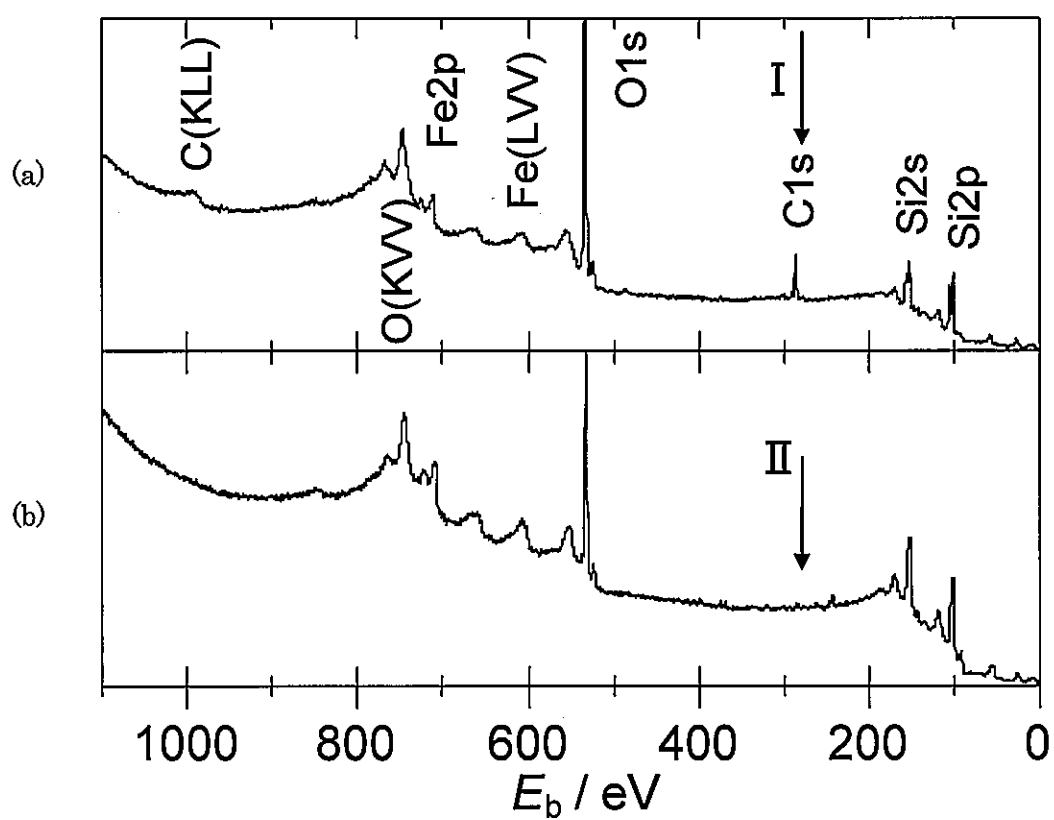
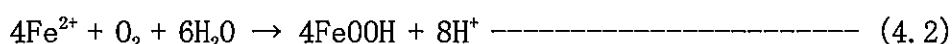
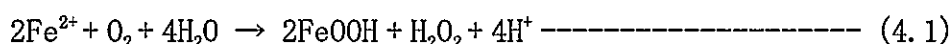


図 4-14 フェリチン Fe 粒子の XPS 観察 (a) タンパク質除去前, (b) タンパク質除去後



## 4.4 フェリチンコアの還元

ここまで、フェリチンの評価を目指してシリコン基板上への配列、そして、外殻タンパクの選択的除去について検討した結果を順に述べてきた。本節では、フェリチンコアの導電性化についての検討を行った。フェリチンコアはバイオミネラル化によって水溶液中で形成される。また、その形成の駆動力は酸化反応が主である。主に遷移金属コアは以下の化学反応過程を経て形成される[24-29]。



現在最も大量に効率よく形成されるフェリチンコアは自然界に存在するフェリチンと同じで  $\text{Fe(III)}$  の水和物、すなわち  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n$  は不確定) である[30-36]。しかしこのフェリチンコアは乾燥処理による脱水が進んだとしても  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  で絶縁体である。

フェリチンコアを電子デバイスの一部として組み込むには、その一部分でも半導体、あるいは導電性物質に改質する必要がある。本章の目的は、フェリチンコアに処理を施すことでコア自身を改質し導電性化することである。

フェリチンの導電性化の工程では、基板上の2次元配列という最も大気中での再酸化の可能性がある条件下で適応可能かどうかを明らかにする必要がある。また、低エネルギーで照射したアルゴンイオンによる選択的スパッタリングが、フェリチンコアに及ぼす影響についても述べる。

粉末状態フェリチンコアの低エネルギー照射による処理から基板上2次元配列状態での大気暴露に移行した場合において、以下の二つをキーポイントとして検討を行った。

1. 基板上2次元配列状態のフェリチンコアが低エネルギー照射によって

コア形状を保てるかどうかの検討を行った。

2. 表面に関与する原子の割合が飛躍的に増加するナノ粒子において、大気暴露の影響によって再酸化する可能性を検討する。

## 4.5 真空環境の雰囲気でのアルゴンイオン照射

基板上に配列したフェリチンコアの2次元配列状態は、XPSを用いると組成同定を行うことが可能である。図4-15と以下に実験方法を示す。

- (1) UV オゾン処理を 115 °C で 40 min 施し、シリコン基板表面を親水性化する。(図 4-15(a))
- (2) UV オゾン処理したシリコン基板にフェリチン 2 次元膜を転写する。(図 4-15(b))
- (3) UV オゾン処理を 115 °C で 40 min 施しタンパク質部分を選択的除去する。(図 4-15(c))
- (4) 直ちに試料を XPS 装置の導入室内に入れ、真空引きをした。導入室が  $1 \times 10^{-7}$  torr 以下になったのを確認した後、測定室に搬送し、 $1 \times 10^{-9}$  torr 以下で安定するまで保持した。
- (5) フェリチン分子の組成を再分析する(図 4-15(d))。
- (6) 微量のアルゴン(Ar)ガスを導入する。
- (7) 低エネルギーAr イオンをフェリチン分子に照射する(図 4-15(e))。
- (8) Ar ガスを止め、フェリチン分子の組成を再分析する(図 4-15(f))。

以下に XPS 測定条件を示す。

- ・入射 X 線：MgK $\alpha$  線、1254 [eV]
- ・ステップ幅：0.1 [eV]
- ・Pass Energy：80 [eV]
- ・管電圧：15 [kV]、管電流：10 [mA]
- ・測定真空度： $4 \times 10^{-10}$  [torr]

アルゴン(Ar)照射処理前と処理後の XPS スペクトルを図 4-16 に示す。図中の

青色ラインのデータである 711, 725 eV 付近に検出されたピークは  $\text{Fe}^{3+}$  由来のものであり、これはフェリチンコアが  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  であることを示している。すなわち処理前(初期)では、フェリチンコアは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子であることがわかった。続いてアルゴン (Ar) 照射を 3 keV のエネルギーで 30 sec 行った結果のスペクトルは図 4-16 中の真ん中(赤色)に示されている。710, 725 eV のピーク付近に 707, 720 eV の別の 2 つのピークが観察された。さらに Ar 照射 30 sec を付加して合計 60 sec の間行くと、711, 725 eV のピークは消失し、707, 720 eV の 2 つのピークのみが観察された。この新たな 2 つのピークは、Fe のピークであることがわかった。この照射エリアは 4 mm 角内のベクトルスキャンであることから各々一個のフェリチンコアが Ar イオンに暴露されている時間はひじょうに短いことがわかる。

説明するために図 4-17 を用意した。16mm<sup>2</sup>内の面積を 60 秒かけてベクトルスキャンしているということは、1 秒当たり 0.27 mm<sup>2</sup> の領域を還元している計算になる。つまり 520  $\mu\text{m}$  角内の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 1 秒で Fe に改質していることになり、高速還元が可能であることがわかった。これらの実験結果をまとめたものを表 4-1 に示す。表の左半分は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と Fe のバルクのデータである。右半分は、本実験結果で得られたデータである。比較すると同一の結果であることがわかる。

図 4-18 は横軸が Ar イオンを照射した時間に対する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と Fe の比率を表したものである。フェリチンの低エネルギーで還元した様子を示しており、60 秒の短時間の照射で完全に Fe 化していることがわかる。

フェリチン粒子よりはるかに大きな直径を持つ粒子 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の XPS 観察を行い、Ar イオンを同様に照射することで、フェリチンコアとの比較を行った。SEM 観察した結果を図 4-19 に示す。平均直径が 1  $\mu\text{m}$  であり、フェリチンコアの 140 倍の直径をもつことが分かった。図 4-19 に (a) 初期, (b) Ar イオン照射 30 秒後, (c) 60 秒後のデータを示す。図 4-19 から明らかなように、30 秒~60 秒後でも 285 eV の C1s 軌道のピークに変化がまったく見られなかった。このことから体積が大きくなると、イオン照射の効果がなくなることがわかった。また、特に Fe2p に注目した結果を図 4-20 に示す。710, 725 eV の信号を見ると、(a)

初期, (b) Ar イオン照射 30 秒後, (c) 60 秒後ともに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  から Fe に全く還元されていないことがわかる。

一般的なバルクの製鉄法は、溶鉱炉（高炉）を用いる方法が主流である。溶解炉の中に鉄鉱石・コークス（炭素）・石灰石を入れ、コークス(C)が燃え 1500 °C の高温となる。炉内に発生する一酸化炭素が対象となる鉄鉱石を還元し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を作る。さらに一酸化炭素と鉄酸化物が還元反応することで、最終的に Fe が作製される。バルクが 1500 °C の高温加熱を必要とすることを考えると、大量のエネルギーを消費し、 $\text{CO}_2$  の排出量も多く地球環境に甚大なるデメリットを与える。一方、ナノメートルサイズになると低エネルギーで還元されるメリットがあり、地球環境に優しい電子デバイスを目指すことができる。

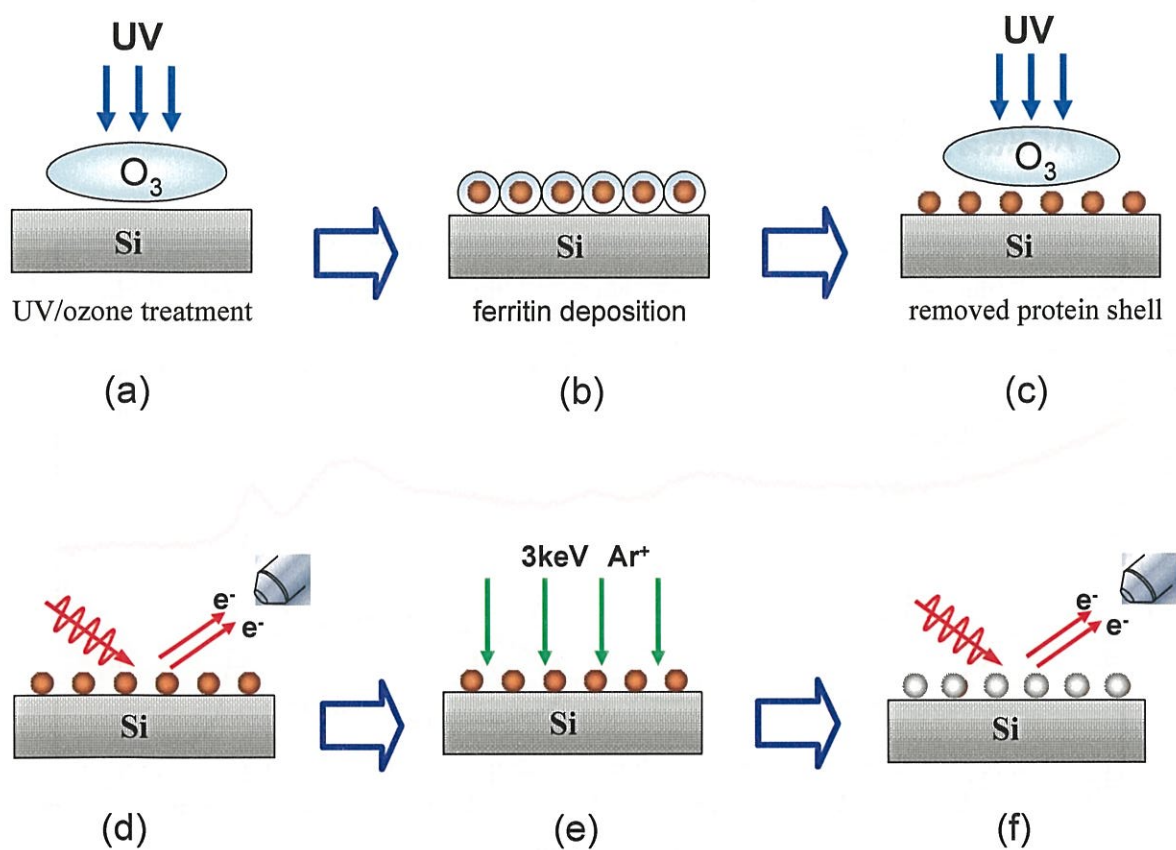


図 4-15 (a)基板の表面処理, (b)フェリチンの2次元配列, (c)フェリチンのたんぱく質除去、(d)XPS による分析, (e)超高真空内での  $Ar$  イオン照射, (f)XPS による分析

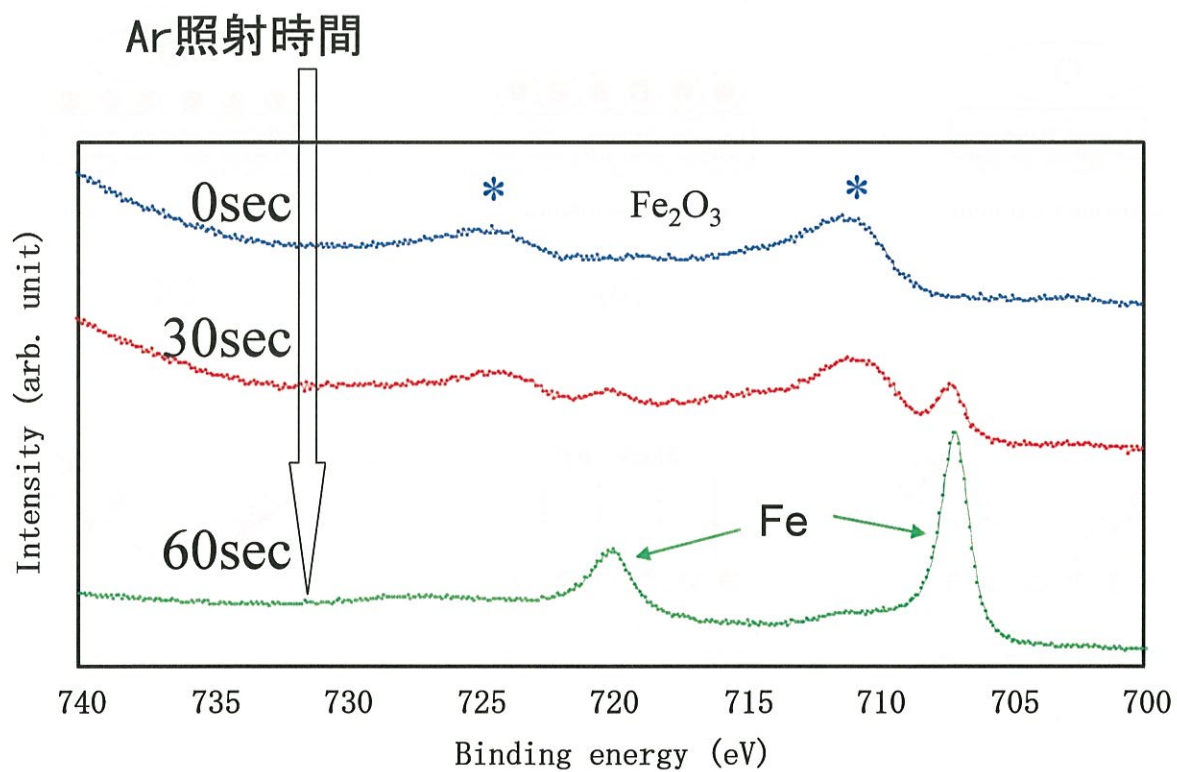


図 4-16 還元したフェリチンコアの XPS 結果

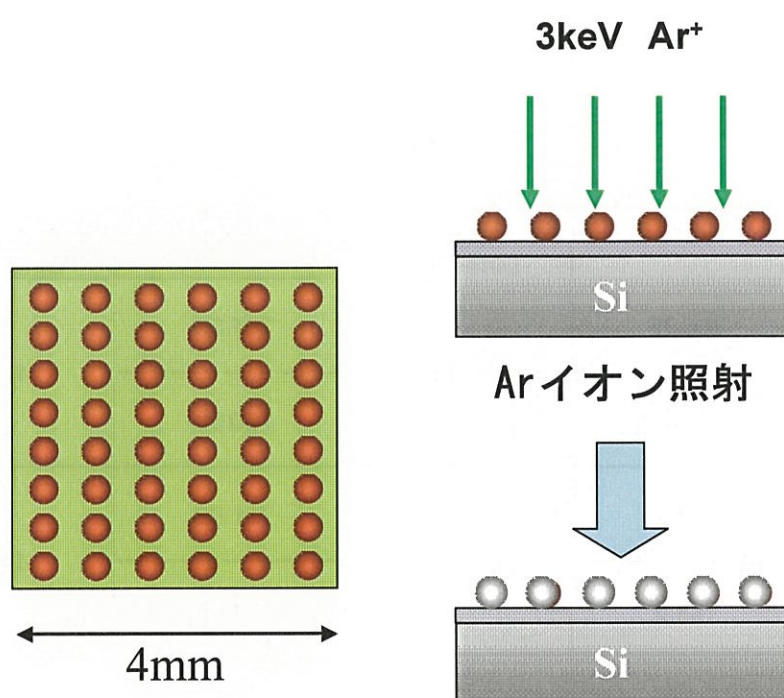


図 4-17 還元したフェリチンコアの領域(4 mm 角)と断面構造

表 4-1

		XPS line for pure metal		XPS line in experiment	
Sample			Difference		Difference
Fe	2p <sub>3/2</sub>	706.75	13.2	707.30	13.2
	2p <sub>1/2</sub>	719.95		720.50	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2p <sub>3/2</sub>	710.7	13.6	711.00	13.6
	2p <sub>1/2</sub>	724.3		724.60	



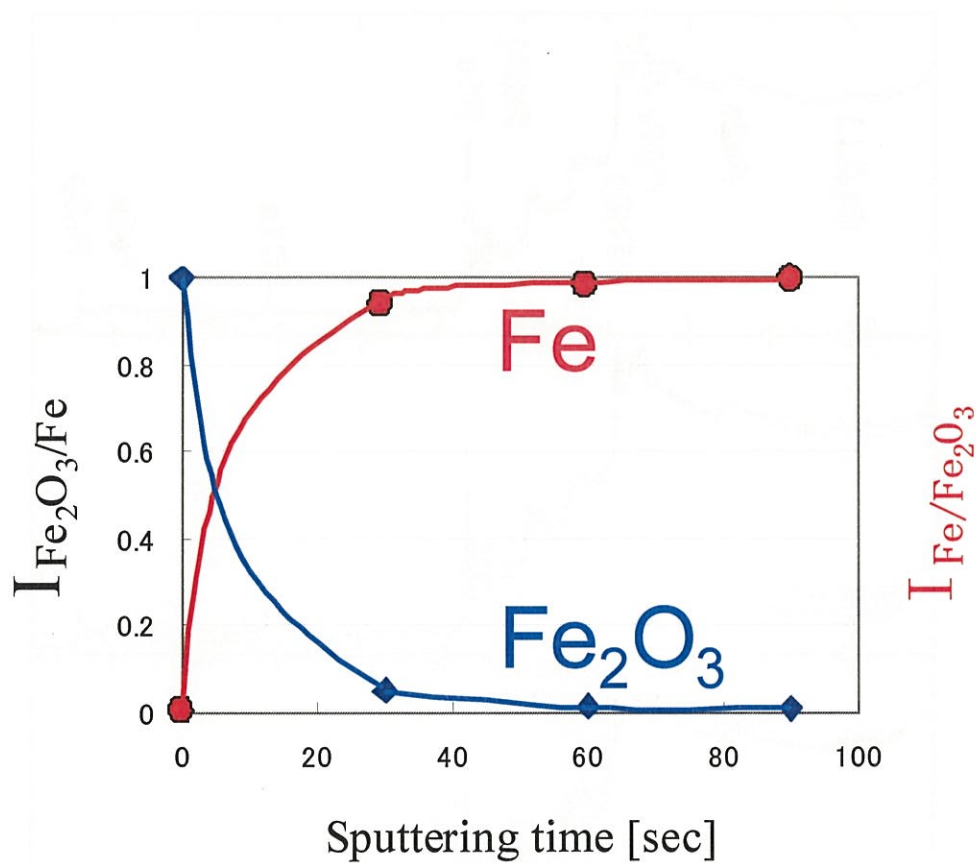


図 4-18 Ar 照射時間を変化させた時の還元されたフェリチンコア

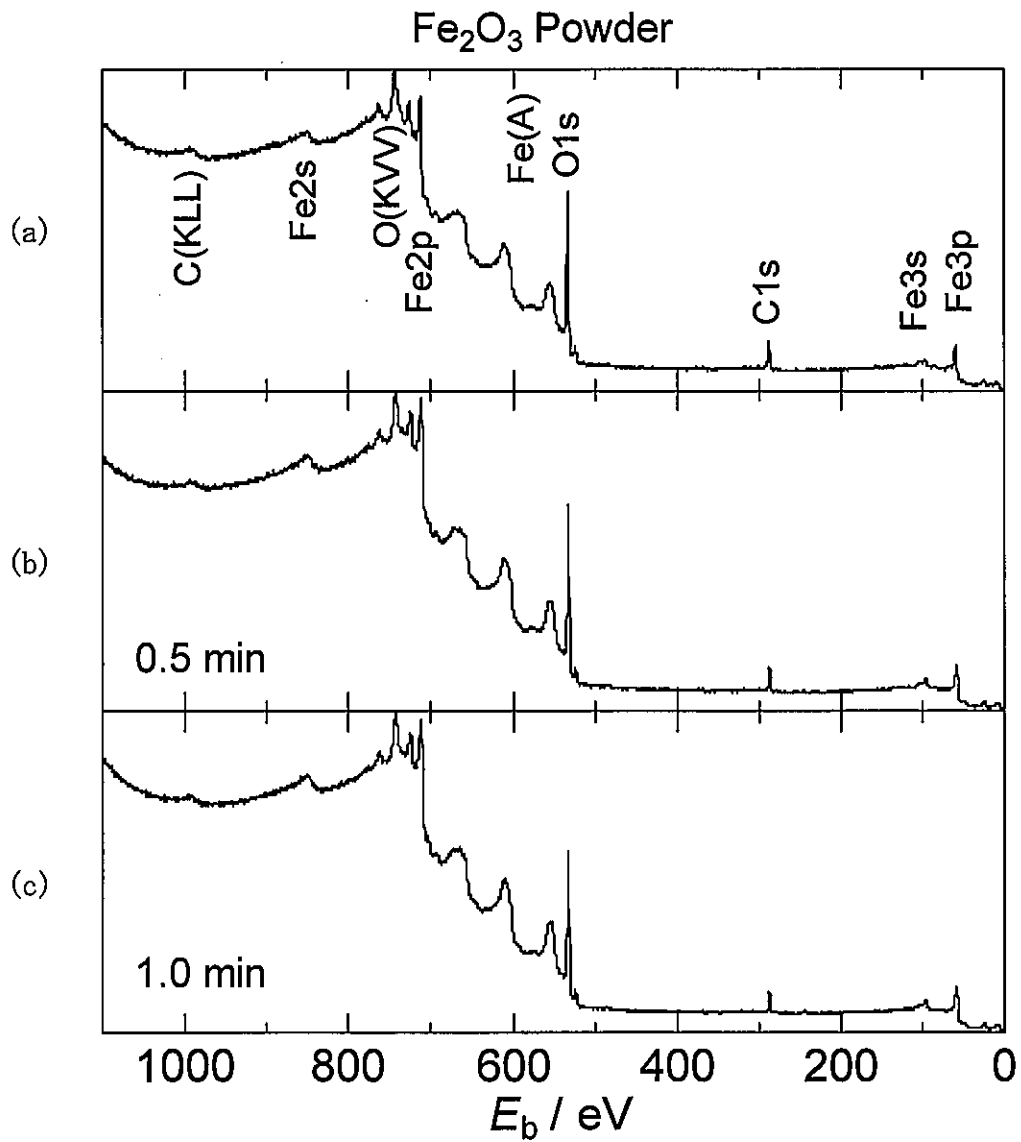


図 4-19 大きい粒子( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の XPS 観察 (a) 初期, (b) Ar イオン照射 30 秒後, (c) 60 秒後

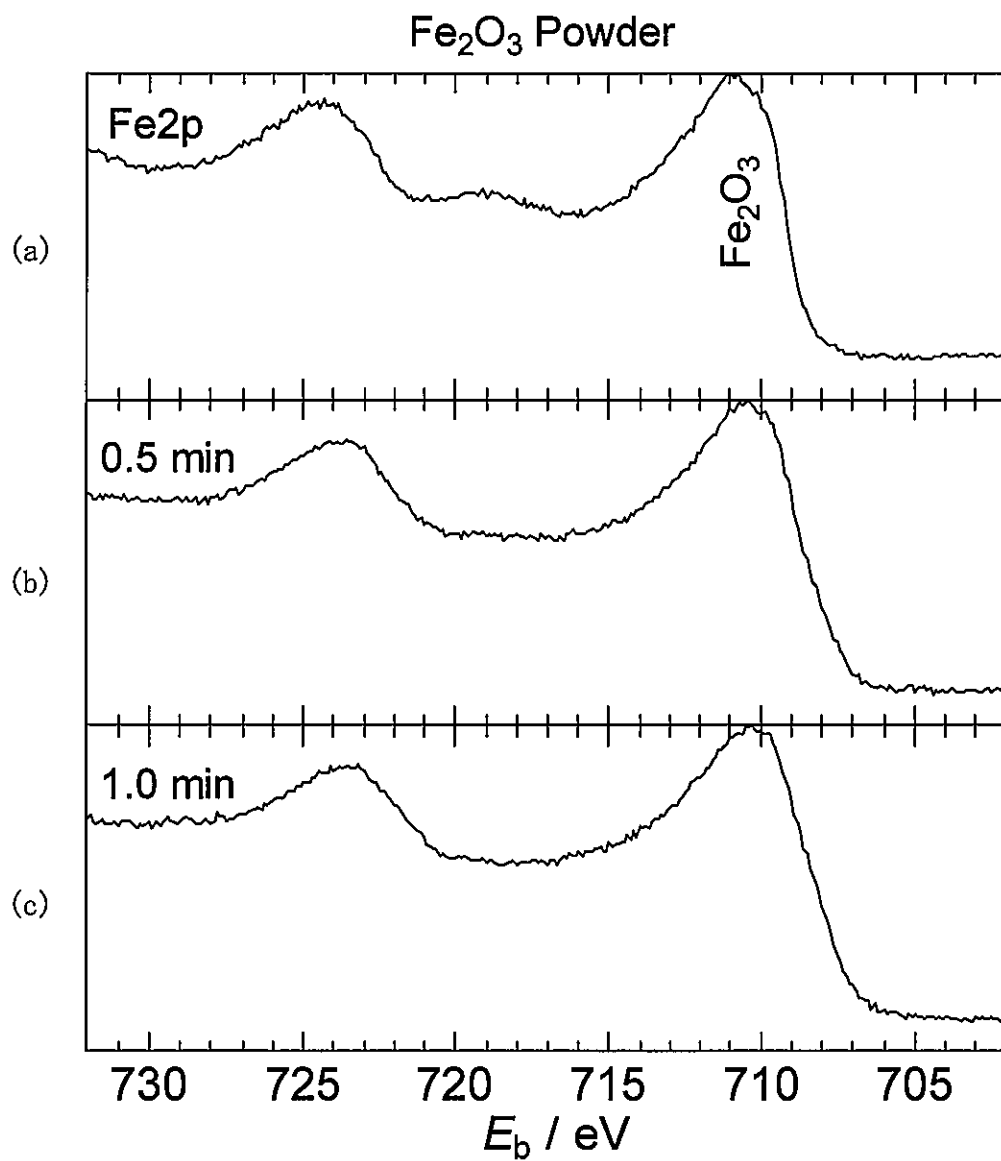


図 4-20 大きい粒子( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の Fe2p の XPS 観察(a) 初期, (b) Ar イオン照射 30 秒後, (c) 60 秒後

## 4.6 還元されたフェリチン粒子の TEM 評価

XPS 測定結果から、イオンが低エネルギー状態で照射されたとき、フェリチンコアが還元されていることがわかった。しかしコアのすべての部分が還元されたかどうかについては疑問が生じた。XPS 測定が困難である部分を評価するために高分解能透過電子顕微鏡(TEM)を用いた。還元前後のフェリチンコアを詳しく評価するため、XPS で測定した試料を以下の手法を用いて加工した。

- (1) 試料と通常の Si ウエハを互いの表面をボンドで貼り合わせる。
- (2) 切り出して、機械研磨によって 0.2 mm 程度に薄片化する。
- (3) 貼りあわせ部分をさらにディンプルして数ミクロンまで薄くする。
- (4) Ar イオンミリングによって TEM で透過可能な薄さ(今回は 10 nm 程度)にする。ただし Ar は初期工程では 4 kV、最後は 3 kV 以下の加速電圧で照射した。また入射角度は 4 度以下を確保した。

図 4-21、図 4-22 に観察したイオン照射前の TEM 像とイオン照射後の TEM 像をそれぞれ示した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア、Fe コアのそれぞれの周りは、アモルファスである  $\text{SiO}_2$  層が存在するため白く見えている。これに対しフェリチンコアは黒く、結晶格子像が Si 基板を含めて明確に観測できた。電子線は Si 基板に対して  $[110]$  入射であるため、Si 基板の格子縞は  $\{111\}$  であり、また格子間隔は 0.313 nm であることが分かる。これを標準にすることで、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア、Fe コアの直径や格子縞間隔が示される。図 4-21 からわかるように、イオン照射前のフェリチンコアは格子縞の間隔が 0.25 nm (001 方位から観察したときの 110 面) である。対して図 4-22 のイオン照射後のフェリチンコアの格子縞間隔は、0.2 nm であった。この結果は、 $\alpha\text{-Fe}$  に電子線を  $[100]$  入射したときの格子縞と一致する。この差は Ar 照射による還元処理による酸素脱離による体積の減少が考えられる。つまり、これはイオン照射前が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア、イオン照射後が Fe コアであることを示している。しかしすべてのコアが同様な格子縞を示していることを確認することは難しく、コアの一部に格子像が観察できるものや全く格子像が観察できないコアも存在したことも事実であり、明確な判断は得られなかった。

格子定数が 0.25 nm から 0.2 nm に変化したということは、前述した還元効果による酸素の脱離で縮小したものと考えられ、ferrihydrite(110) から  $\alpha$ -Fe(111)に変化したといえる(確認のため、AFM でも直径(高さ)の確認を行ったが、TEM の結果と一致した)。

図 4-23 は、Ar 照射で還元したフェリチンコア(Fe)に TEOS-SiO<sub>2</sub>で製膜後、TEM 観察したものである。均一に直径が 7 nm から 5 nm に変化していることが示されている。その模式図を図 4-24 に示した。ここで以下に示すように、還元前のフェリチンコア直径を 7 nm、組成を Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とすることで、還元後のフェリチンコア(Fe)を算出した。

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** 還元前の直径7nm

$$1. M_{\text{core}} = V_{\text{core}} \times d_{\text{core}}$$

$M_{\text{core}}$  [g]: フェリチン1個の質量  
 $V_{\text{core}}$  [cm<sup>3</sup>]: フェリチン1個の体積  
 $d_{\text{core}}$  [g/cm<sup>3</sup>]: 組成の比重(密度)

$$= \frac{4\pi r^3}{3} \times 5.24 \text{ [g/cm}^3] = \frac{4\pi}{3} (3.5\text{E-}7[\text{cm}])^3 \times 5.24\text{E}6 \text{ [g/m}^3] = 941.07 \times 10^{-21} \text{ [g]}$$

$$2. \frac{M_{\text{core}} [\text{g}] \times N_A}{M(\text{Fe}_x\text{O}_y)} = A [\text{個}]$$

$M(\text{Fe}_x\text{O}_y)$ : 分子量  
 $N_A$  アボガドロ定数

$$= \frac{941.07 \times 10^{-21} [\text{g}] \times 6.022 \times 10^{23} \text{ [/mol]}}{(2 \times 55.85 + 3 \times 16) \text{ [g/mol]}} = 3548 \text{ 個}$$

**Fe**

$$3. \frac{A [\text{個}] \times M(\text{Fe})_{\text{core}}}{N_A \text{ [/mol]}} = \frac{3548 \text{ 個} \times 55.85 \text{ g/mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ /mol}} = 3.29 \times 10^{-19} \text{ [g]}$$

$M(\text{Fe})$  [g]: Fe1個の質量  
 $d(\text{Fe})$  [g/cm<sup>3</sup>]: 組成の比重(密度)

$$4. \frac{B}{d(\text{Fe}) \text{ [g/cm}^3]} = V = \frac{4\pi r^3}{3} = 4.19 \times 10^{-20} \text{ [cm}^3]$$

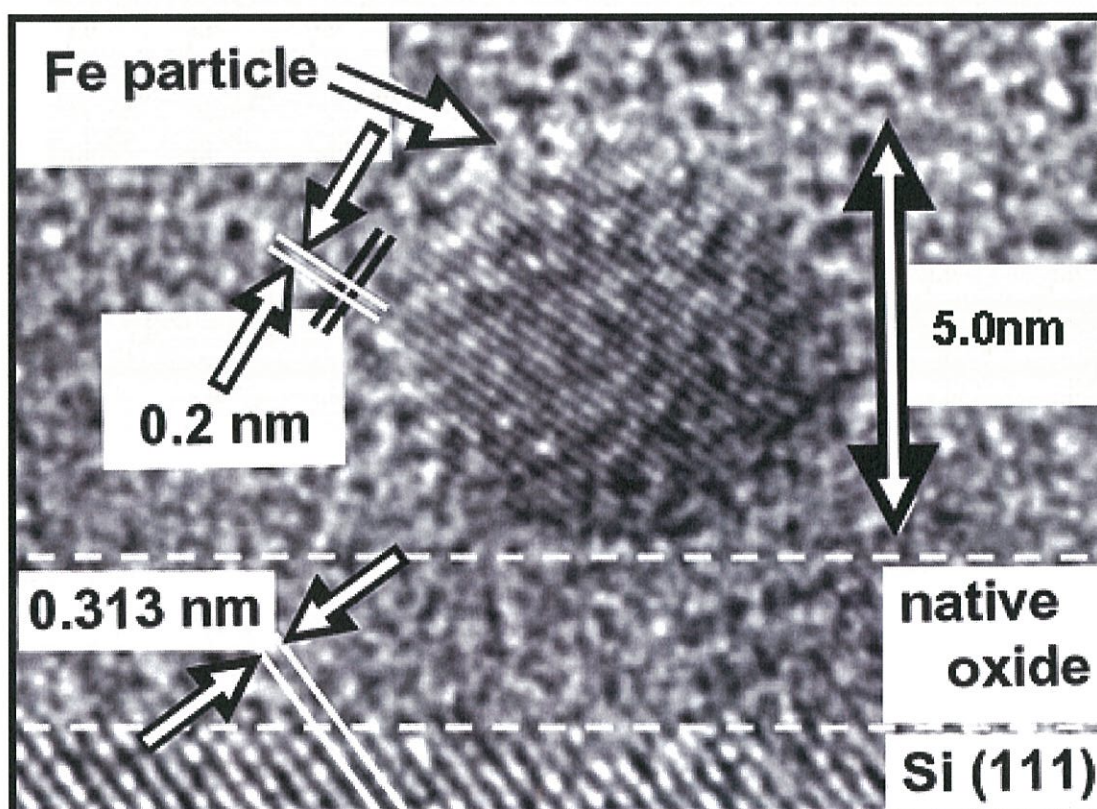
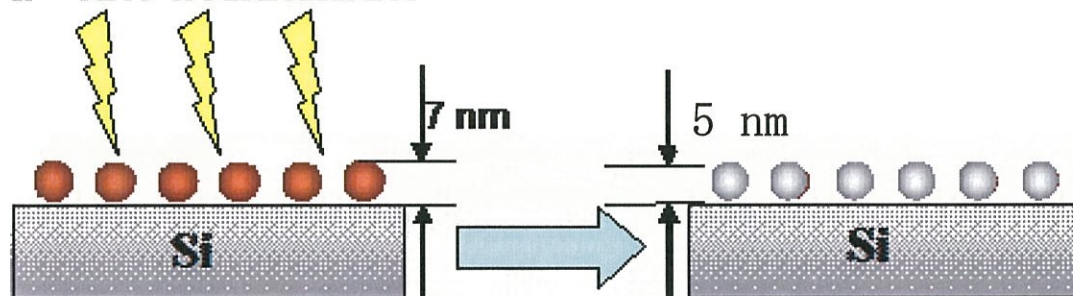
還元後のFe直径  $2r = 4.3 \text{ [nm]}$

上記式から計算された還元後のフェリチンコア(Fe)の直径は、4.3 nm となった。TEM 観察の結果が 5 nm であったことを考えると、ほぼ一致する計算結果となった。また、図 4-16 に示した XPS の結果から考察すると、すべてのコアが還元されていると考えるべきである。電子を注入するための電荷保持が可能な導電性ナノドットの状態に十分に改質されていると判断した。



図 4-21  $\text{SiO}_2$  膜の中に埋め込んだ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア  
直径 7nm (面間隔 0.25nm) を TEM 像で確認

## Ar<sup>+</sup> ion irradiation



加速電圧300kV、倍率×500k

図4-22 低エネルギー照射したフェリチン粒子の格子像  
直径 5 nm(面間隔 0.2nm)を TEM 像で確認



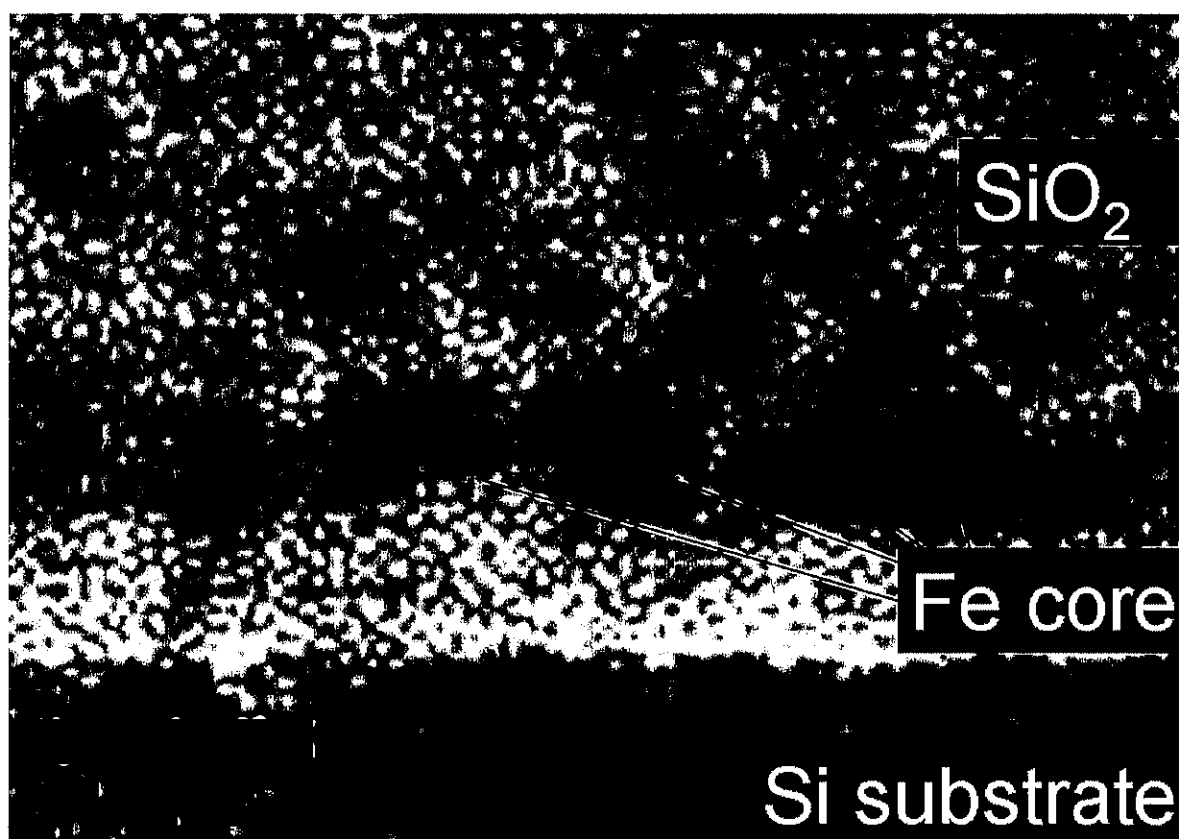


図 4-23 低エネルギー照射された Fe コア  
還元された Fe コア (直径 5 nm) の 2 次元配列 TEM 像

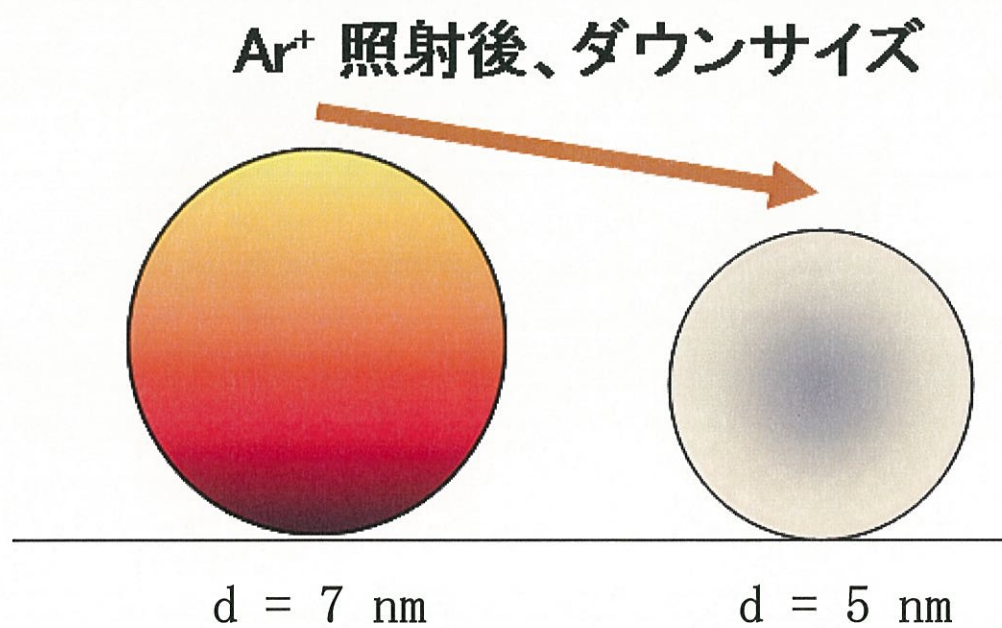


図 4-24 酸素脱離によるコアの縮小

## 4.7 希ガス中蒸着法で得られる微粒子との比較

低圧の不活性ガス、例えば 1 Torr から 100 Torr に及ぶ Ar や He 中で金属などを蒸発させると、その物質の微細な粒子ができる。粒子の大きさは物質の種類、蒸着時の諸条件に大きく支配されるが、数十 Å ないし数千 Å である。時には数  $\mu\text{m}$  に及ぶこともある。これらの微粒子の最大の特徴は見事な外観形状をもつ多面体が多数見出されることである。これらの多面体は、双晶を含む場合を除いて、単結晶である。また、他の方法で作られる微粒子と比べてその表面はより清浄である。希ガス中蒸着法で得られる微粒子の粒度分布に関して、粒子の平均粒径の大きさが 10 nm 程度以下になるとその大きさが揃ってくる傾向がある。しかし一般には、一回の蒸着に際して得られる粒子の大きさは相当な広がりがあり、フェリチン粒子のように揃わないのが一般的である。そこで希ガス中蒸着法で得られる微粒子がどのような形状を持ち、またどのような研究が行われているかを調査した。

希ガス中で成膜した微粒子の成長機構の詳細はよくわかっていないのが現状である。真空蒸着法で薄膜が作られる場合は、蒸発源から飛び出した原子は、途中で妨げられることなく、直接容器の壁または基板の下地に付着する。ガス中蒸着法の場合、蒸発原子の平均自由行程はきわめて短く、飛び出した原子は不活性ガスと衝突して冷却される。その過程で他の蒸発原子との衝突を繰り返して成長していく。しかし、このように原子一個ずつ付着して成長してゆく過程は蒸発源のごく近傍のきわめて狭い範囲に限られる。そして粒子の成長の大部分は、ある程度成長した微粒子同士の衝突と一体化し、さらにそれに続く当該微粒子の表面における原子の再配列、いわゆる「融合化」によって起こると考えられている。いずれにしても粒子としての成長は自由空間の中で行われ、粒子が容器の内壁に付着した時にはその成長はすでに完了している。

1962 年、久保らは金属の超微粒子(粒径が 10 nm 程度以下)に関する有名な論文を発表した[37]。この論文は金属微粒子研究の歴史の上で画期的なもので、

それ以後の金属超微粒子の物性に関する研究は理論・実験の別を問わず、この論文に源を発しているものが多い。

久保の論文を契機として微粒子(fine particle)に関する多くの研究がなされるようになり、特に日本において盛んになった。1963 年紀本ら[38]は希ガス(Ar)中蒸着法により作製した各種の微粒子を電子顕微鏡により観察し、初めて微粒子の外形(結晶癖)についての報告を行った。また微粒子の結晶構造・粒径に及ぼすガス圧の影響などについて報告した。

Fe の場合、菱形十二面体の外形を持つ微粒子の結晶構造は体心立方格子の  $\alpha$ -Fe であり、五角十面体の多重双晶粒子、または三角板状の微粒子はいずれも面心立方格子の  $\gamma$ -Fe である。

#### 4.7.1 希ガス中蒸発法により作られた Fe 微粒子の構造と形態

図 4-25 は、Ar 中で作られた Fe 微粒子の電子顕微鏡写真である。さまざまな希ガスの圧力は、微粒子の大きさに著しい影響を及ぼしていることがわかる。

しかし希ガスの圧力が粒径に及ぼす影響には限度があり、Ar ガスの場合では 30 Torr で飽和する。粒子の大きさは 10 nm 程度を超えると、粒子はお互いに付着して長い鎖を作る。これは Fe 微粒子が小さな磁石として引き合うためである。Co, Ni についても同様である。1000 gauss 程度の磁場の中におかれたグリッドメッシュ上に Fe, Co の煙を捕集すると、鎖が平行に並んだ状態で捕集されることが文献[41]に示されている。磁場が存在しない通常の場合、ベルジャー内の希ガスの流れによるじょう乱のため、長い鎖はもつれた蜘蛛の巣状を示すことが多い。

林ら[39]は、Fe 微粒子の中にさまざまな方向から投影した場合の菱形十二面体を示す。電子顕微鏡写真を図 4-26 に示す。いずれも面取りされた粒子であり、球形をしたものがまったく存在していないことがわかった。林らはこれらの Fe

微粒子は $\alpha$ 相ではなく高温の $\delta$ 相で発生、成長したものと推測している。しかし、その理由については述べられていない。

深野は[40]は圧力が 10-20 Torr の Xe または Ar 中で Fe を蒸着することで、図 4-27 に示すような五角十面体および三角板状の微粒子を見出した。これらの 2 つの形は体心立方格子ではなく、Au, Ag など面心立方格子の金属微粒子に固有のものである。五角形の粒子のうちには、図 4-27(a) のように完全なものもあるが、図 4-27(b) のように転位のため内部構造が歪んでいるものもある。前者は面心立方格子から成り、 $\gamma$ -Fe の格子定数を室温まで外挿したと考えられる格子定数を持ち、この粒子が高温相である  $\gamma$ -Fe が急冷されたものであることを示している。後者は体心立方格子構造を持ち、格子定数の測定はこの粒子が  $\alpha$ -Fe であることを示している。

そこで次節では、希ガス中蒸着法で得られる微粒子と比べて、どの程度フェリチン粒子は直径が揃い、均一化されているかを示すこととした。

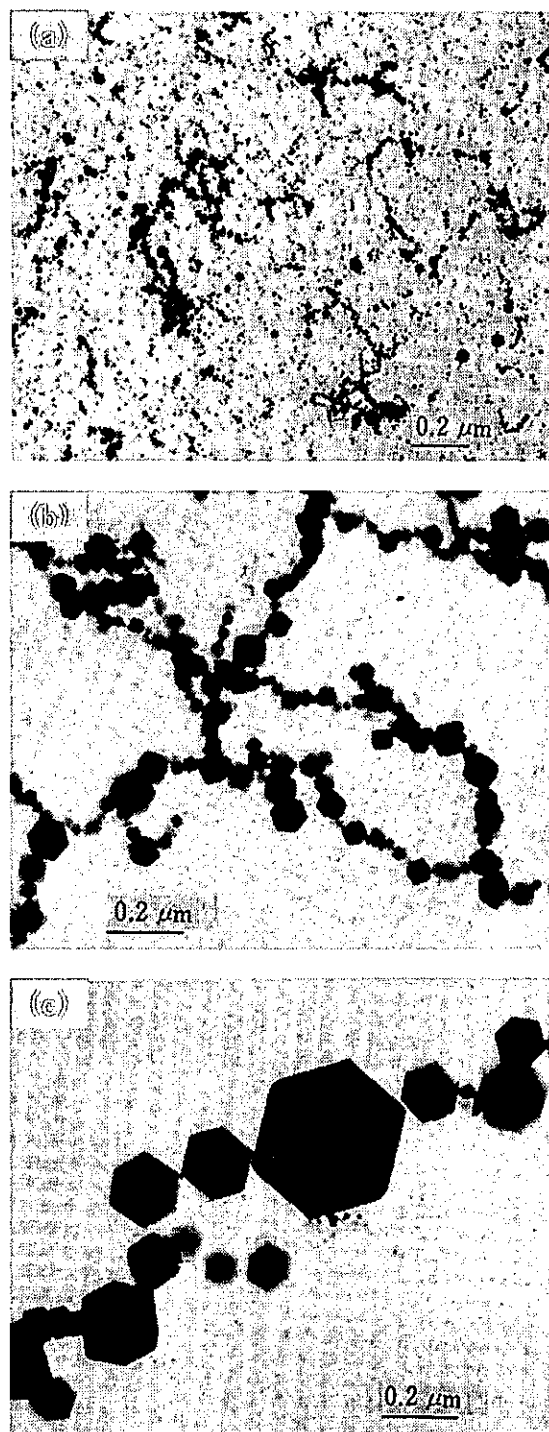


図 4-25 Ar 中で作られた Fe の微粒子 (a)0.8 Torr, (b)6 Torr, (c) 30 Torr

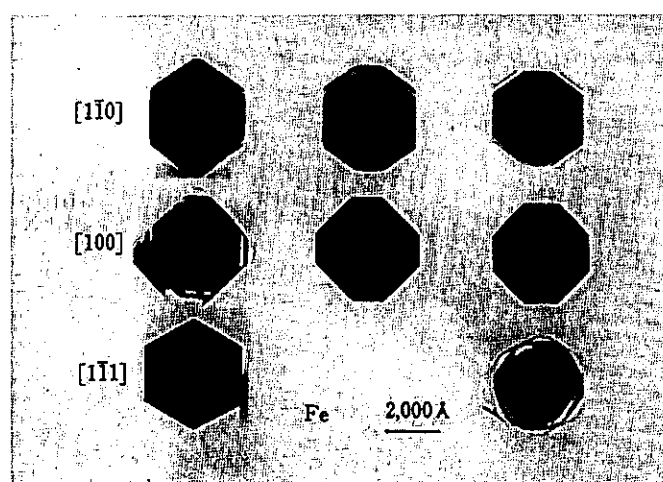


図 4-26  $[110]$ ,  $[100]$ ,  $[111]$ 方向に投影された Fe 微粒子

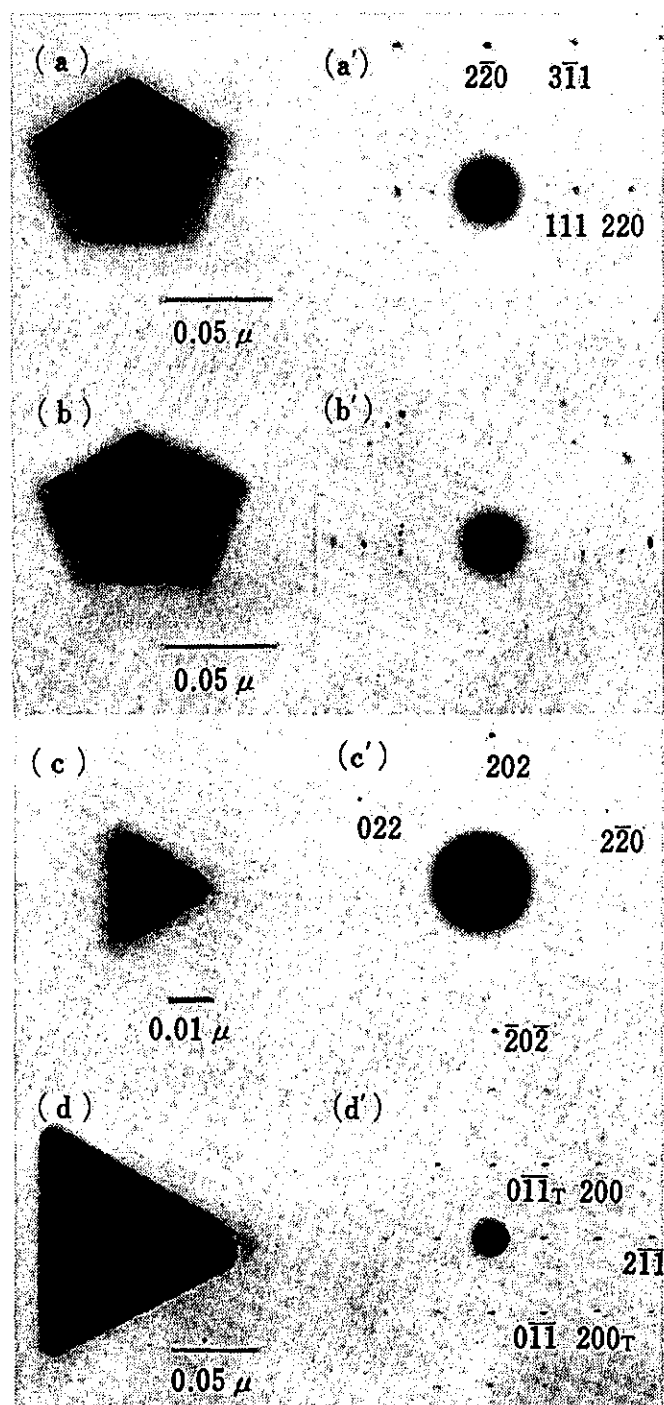


図 4-27 Xe (20 torr) ガス中の Fe の電顕写真とそれぞれの電子回折像



## 4.8 原子間力顕微鏡を用いた Fe コアおよび $\text{Fe}_2\text{O}_3$ コアの評価

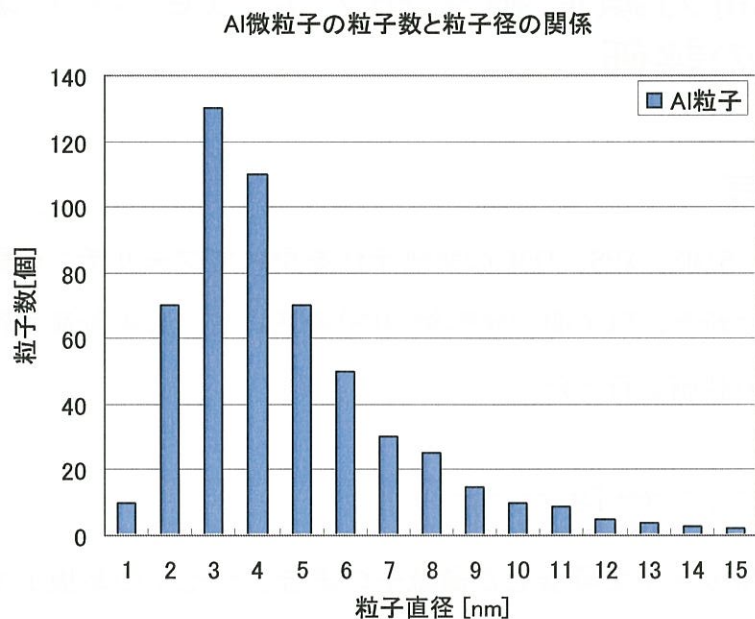
### 4.8.1 緒言

これまで SEM、SIMS、XPS、TEM の評価手法を用いてフェリチンの評価を行ってきた。本節では新たに原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、AFM 計測で得意なナノメートルレベルの評価を行った。

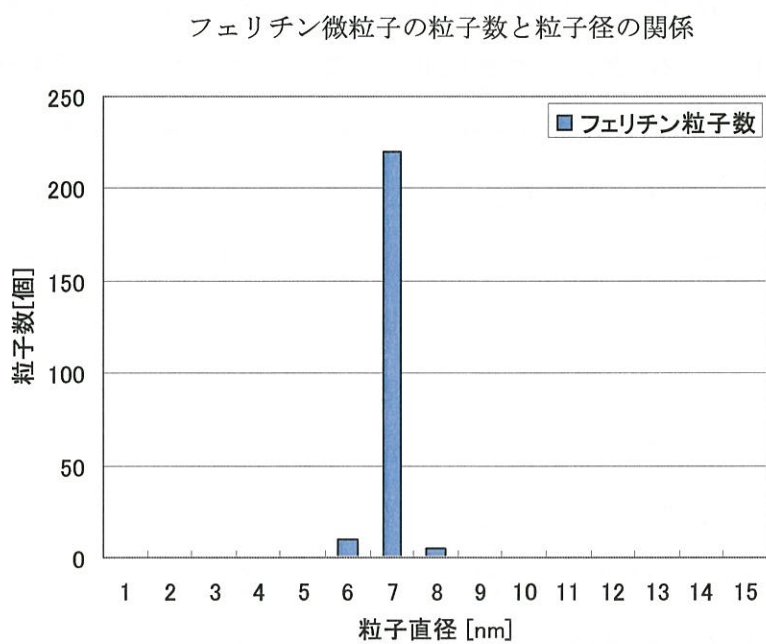
### 4.8.2 コアの粒径分布

前説で述べた希ガス中で蒸着した微粒子の場合、微粒子の基板上での成長に対して空間的な制限がなく微粒子の直径は分布を持つのが当然である。そこで小さな籠の中で微粒子を成長させ、物理的に大きさを制限すれば分布の幅が狭くなることが考えられる。この籠としてタンパク質を使っているため、さまざまなメリットが出てくる。タンパク質は DNA 情報から生体中で合成されるため、分子量が何十万であっても大きさ・構造は一樣になる。タンパク質の中を空洞にすれば、その中で無機物を成長させることで大きさに上限ができる。希ガス中蒸発法と違い、フェリチンのタンパク質内で作製されたコアは均一に直径 7 nm の大きさに作製されることがこれまでの SEM 観察の実験でわかってきた。

図 4-28 は任意抽出法を用いて粒度分布を調べた結果である。図 4-28(a) は、希ガス中蒸発法により作られた Al 微粒子の直径を計測したものであり、粒径の大きな方に長い裾野をひいているのがはっきりと認められる。これは、Granqvist[41-43]が計測したものを引用した。一方、図 4-28(b) のフェリチンでは 7 nm のみが存在しているといってよい。フェリチンに関して本手法は、正確に定規を用いて、TEM 写真から 200~250 個程度のコア直径を測定した。非対称なコアは、ほぼ球であるとみなした。また、重なったコアはカウントしないようにしたが、誤差があることは考慮しなければならない。



(a)



(b)

図 4-28 微粒子の粒子数と粒子径の関係

(a) Al 微粒子のばらつき、(b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアのばらつき

### 4.8.3 AFM を用いたコアの粒径計測

Si 基板上に2次元配列させたUVオゾン処理後のフェリチン粒子の観察を行った。図4-29にAFMを用いて、そのフェリチン粒子の高さを測定した像と断面プロファイルを示した。探針-フェリチン試料間の力を2種類変化させたときの断面図を表している。図4-29(a)は最適な力を加えながら計測した像であり、図4-29(b)は弱い力を与え分解能を意図的に下げたときの像および断面プロファイルである。図4-29から明らかなように、図4-29(a)の断面図からフェリチンの粒径がほぼ7 nmであることがわかる。一方、図4-29(b)の断面図は粒径が約2.5 nmであり、正しい計測が出来ていないことがわかる。最適な力を用いて画像化すれば、正しい計測を行うことが可能であるが、ナノスケールをもつ粒子等の計測は、特に気をつける必要がある。

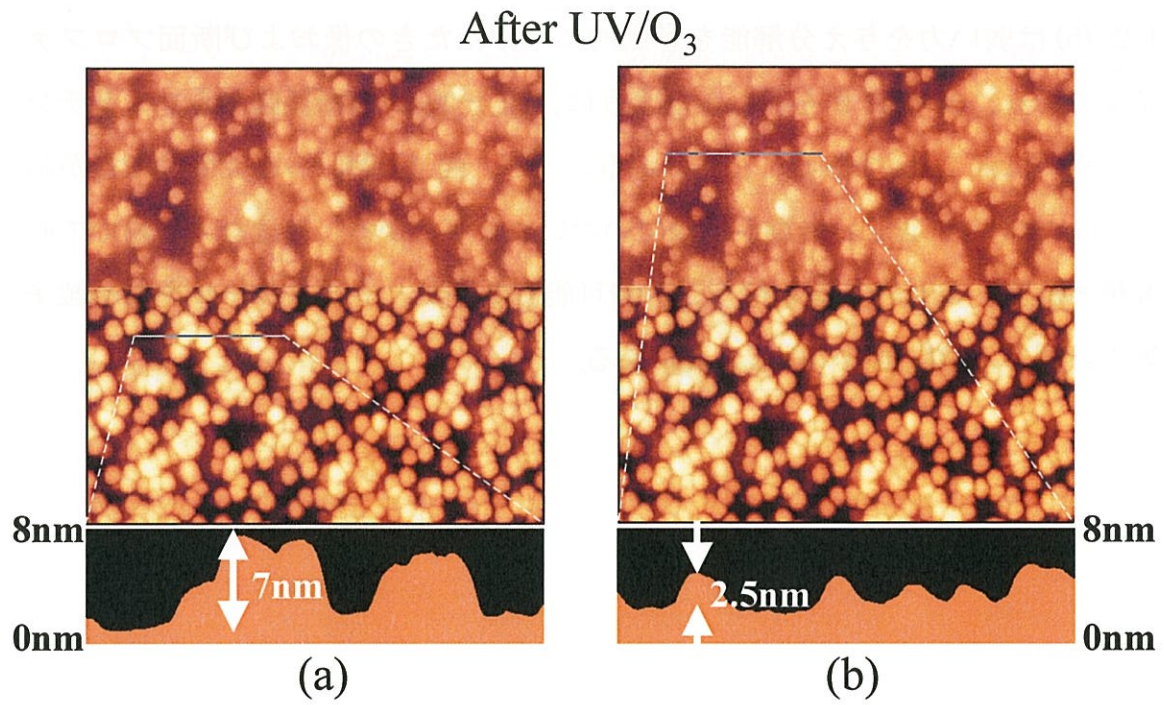


図 4-29 AFM を用いたフェリチンの高さ測定  
 (a) 最適な力で計測した像と断面プロファイル  
 (b) 弱い力で計測した像と断面プロファイル

#### 4.8.4 KPFM を用いたコアの電位計測

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアと Fe コアが存在する領域の電位分布の可視化を行うことで、XPS と違う側面での評価を行い、その対比を行った。具体的には、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアと Fe コア間の電位差を詳細に調べるために、それらの境界部の KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) 像を取得することを考えた。試料の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアと Fe コアの境界領域を作製する工程を図 4-30 に示す。まず Si 基板上に既にタンパク質を除去され高密度に 2 次元配列させたフェリチンコア (図 4-30 (a)) に、試料上の半分の領域を覆うためにメタルマスクを設置した (図 4-30 (b))。次に XPS 装置内で試料に Ar イオンを照射することで、メタルマスクが設置されていない領域のみ、Ar イオンを照射した。また、メタルマスクを設置した領域は、メタルマスクに Ar イオンが照射されることで未照射となる領域が作られたことになる。Ar イオンが照射された箇所と Ar イオンが未照射の箇所の境界部分に AFM の探針を近づけ、その電位測定を行った (図 4-30 (c))。

フェリチンコアの境界部分における還元の有無について、KPFM 測定を行った。結果を図 4-31 に示す。図 4-31 (a) に光学顕微鏡で観察した境界部分にカンチレバーをアプローチした写真を示す。図 4-31 (b) の 500 nm 角で測定した AFM 像からは境界部分を観察している情報は得られなかった。次に、大きな範囲 30  $\mu\text{m}$  角で測定した AFM 像を図 4-31 (c) に示したが、凹凸像の情報では境界部分は分からなかった。しかし、30  $\mu\text{m}$  角で測定した図 4-31 (d) の KPFM 像から明らかのように、Fe コアが  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアよりも電位が高いことを確認した。図 4-31 (e) の電位断面プロファイル結果から 20-30 mV の電位差が見られた。これは、Fe コア表面と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア表面に電位の違いがあることがわかり、KPFM 測定を行うことで還元された Fe コアと未還元の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアの同定が可能であることが示された。ただし、Ar 照射を終えてからコアの放置時間とともに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアと Fe コアの KPFM における電位差は小さくなり差がゼロになることがわかった。これは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアの最表面に 1nm 未満 (TEM では分解能に限界があり観察困難) の酸化遷移層が存

在することで電位信号に差がなくなるのではないかと考えている。

図 4-32 にイオン照射における固体材料が受ける影響を示す。図内の数字は、以下のイオン照射における効果を表している[44]。

- 1) positive ion
- 2) secondary electron emission
- 3) sputtering
- 4) desorption
- 5) adsorption
- 6) surface diffusion
- 7) surface reaction
- 8) implantation
- 9) heating
- 10) photon emission
- 11) cluster sputtering.

ここで、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアに Ar イオンが 3 keV で照射すると、酸素  $3\text{O}^{2-}$  の電子 6 個が  $2\text{Fe}^{3+}$  に移ることが考えられる。その際、系が平衡になるように蒸気圧の高い酸素は気体  $\text{O}_2$  ガスとなって固体外へ出て行き、質量の重い Fe コアのみが基板表面上に残ることが予想される(図 4-33 参照)。特に上記した Ar イオン照射による 3) sputtering と、その際に発生する 9) heating が本実験の還元に直接的な影響を与えていると考えている[44]。

#### 4.8.5 エネルギーダイアグラム

FGMOS デバイスに関して、直接トンネリングによって注入される電子の電荷保持容量は、コアのポテンシャル井戸の深さと幅によって決定される。特に井戸の深さは、コアの仕事関数に大きく依存するといわれている[45]。例を挙げると、浅いポテンシャル井戸を持つ Si コアと Si 基板との組み合わせでは、基板側へ電荷が直接トンネリングにより戻りやすいため、電子を短時間しか保持で

きないという大きな欠点がある。一方、Au, Ag, Pt, Fe といった金属で作製されたナノスケールのコアは、Si よりも大きな仕事関数・より深いポテンシャル井戸を持つため、多くの電子を長時間保持できる特性を持つといわれている[45]。

図 4-34 にフラットバンド状態における  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fe, Si 基板のエネルギーバンドダイアグラムを示す。図中、 $E_F$  はフェルミ準位、 $E_g$  はエネルギーギャップ、 $E_c$  は伝導帯下端、 $E_v$  は価電子帯上端のそれぞれのエネルギー準位を示す。図 4-34 から明らかなように、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元により Si 基板に対する Fe の特性は大きく状態を変化させる。Fe はより多くの電子をより安定にコア内に保持する(電荷保持能力)ことが可能となる。また、電子の引き抜きも低電圧で容易に行うことが可能である。

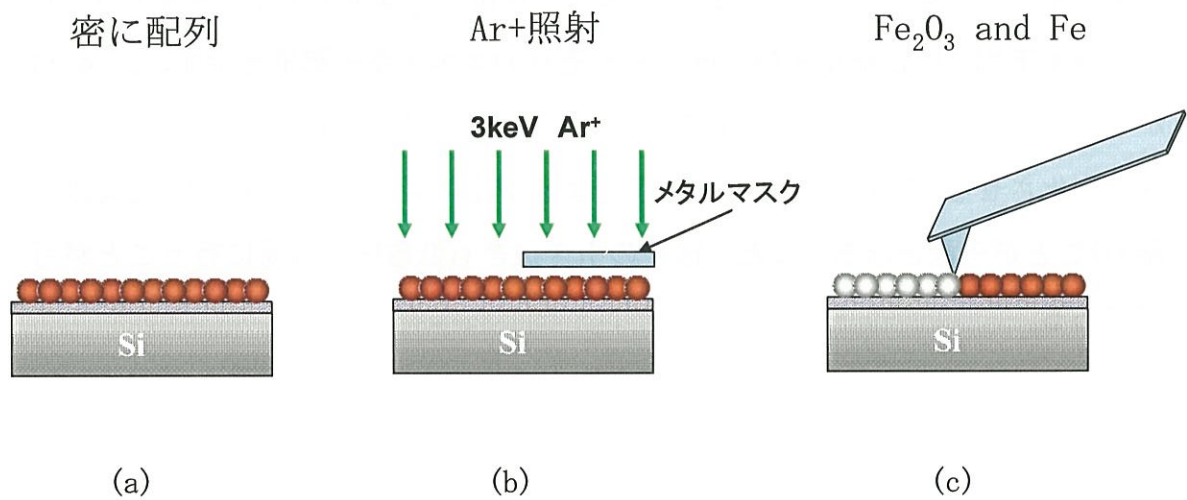


図 4-30  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と Fe コアの境界領域の作製工程

(a) 高密度に 2 次元配列させたフェリチンコア

(b) 試料上の半分の領域を覆うためにメタルマスクを設置

(c) 境界領域を電位測定



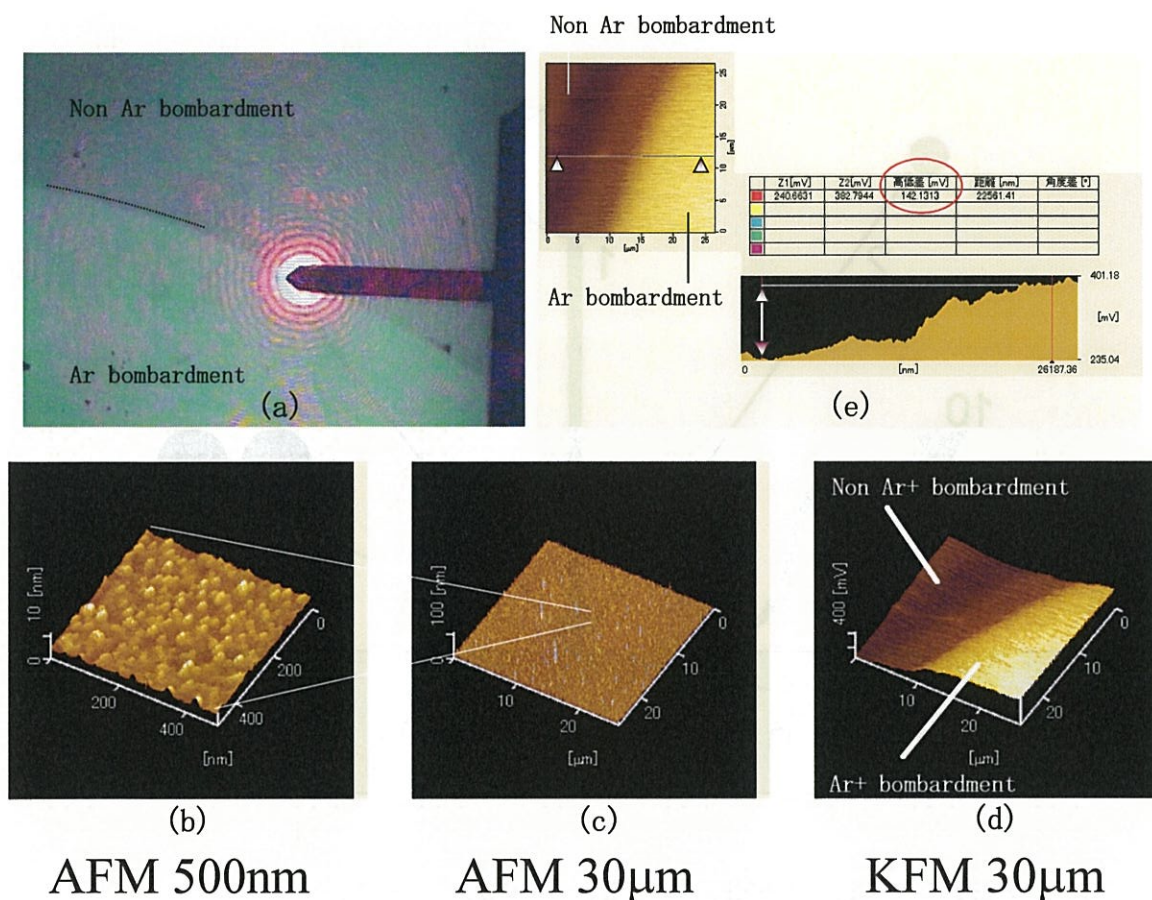


図 4-31 フェリチンの還元有無の KFM 測定  
 (a) 光学顕微鏡写真, (b) AFM 像 500 nm 角  
 (c) AFM 像 30 μm 角, (d) KPFM 像 30 μm 角  
 (e) 電位信号の断面プロファイル

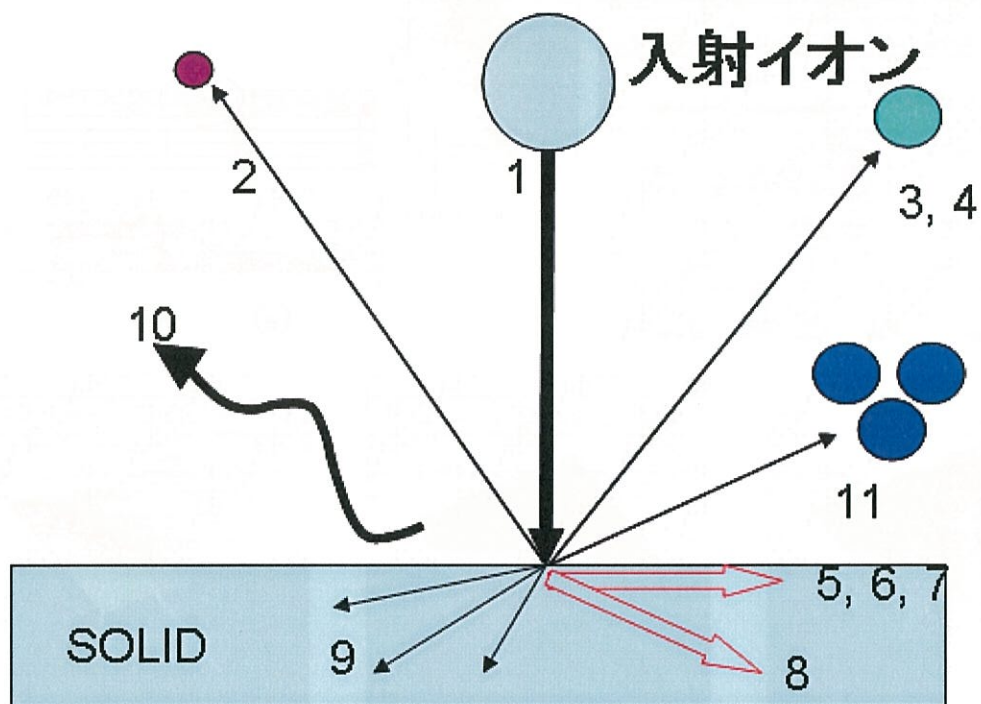


図 4-32 イオン照射における固体材料が受ける影響

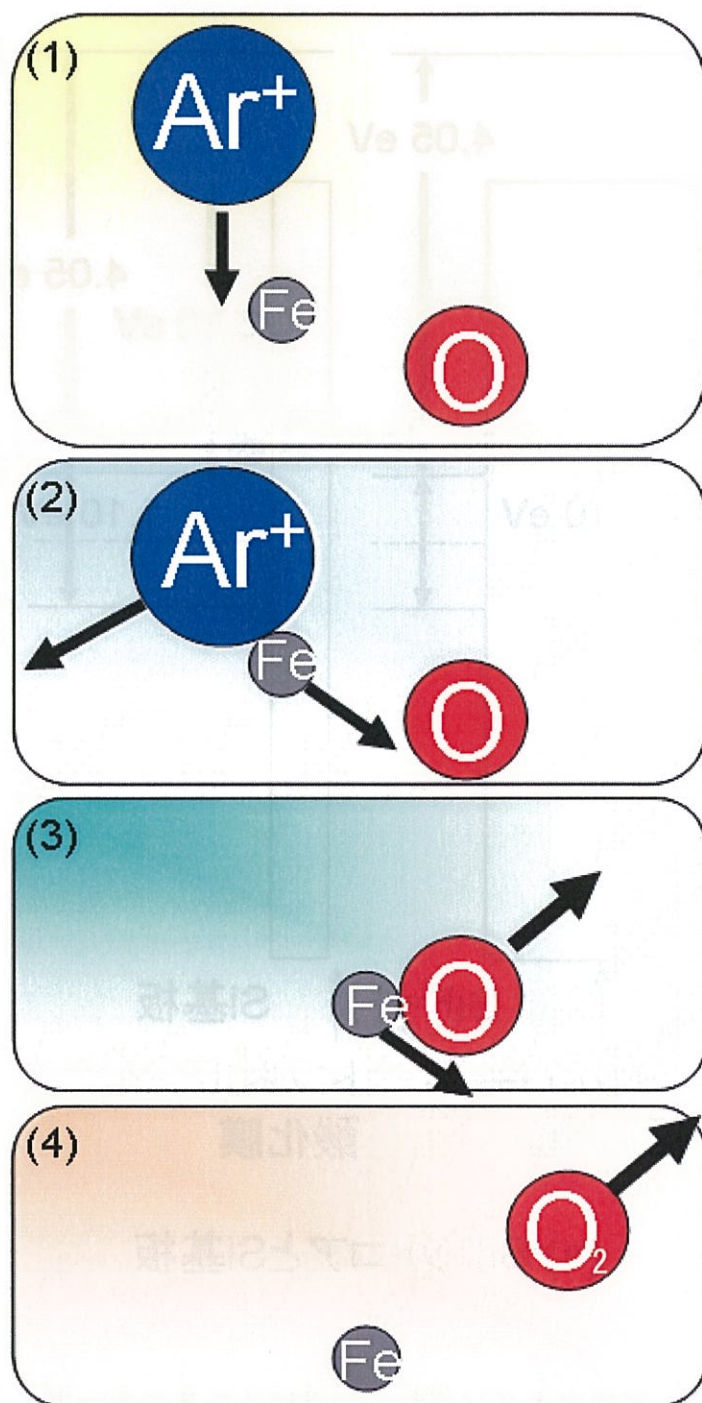


図 4-33 イオン照射における Fe コアへの還元の様式図

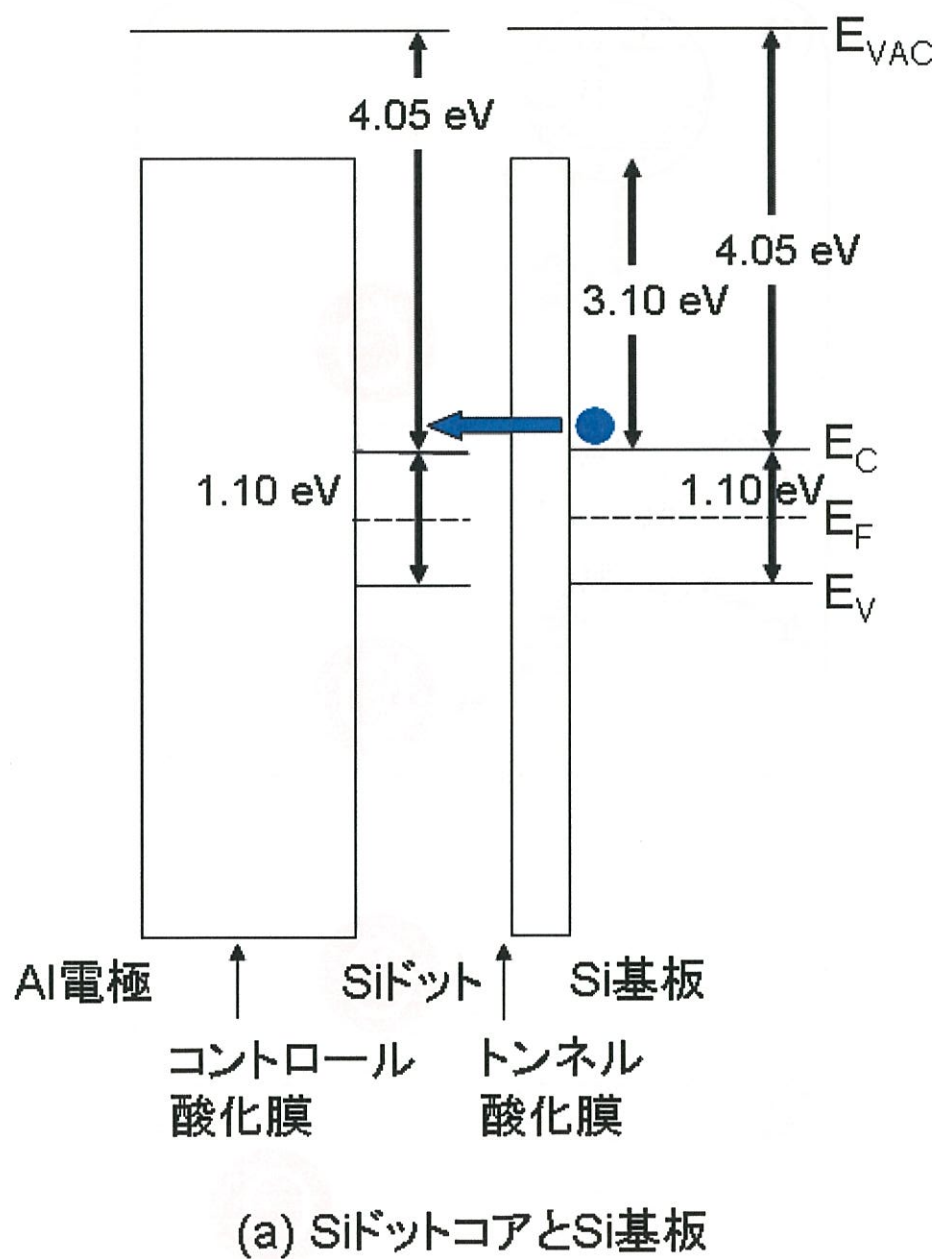
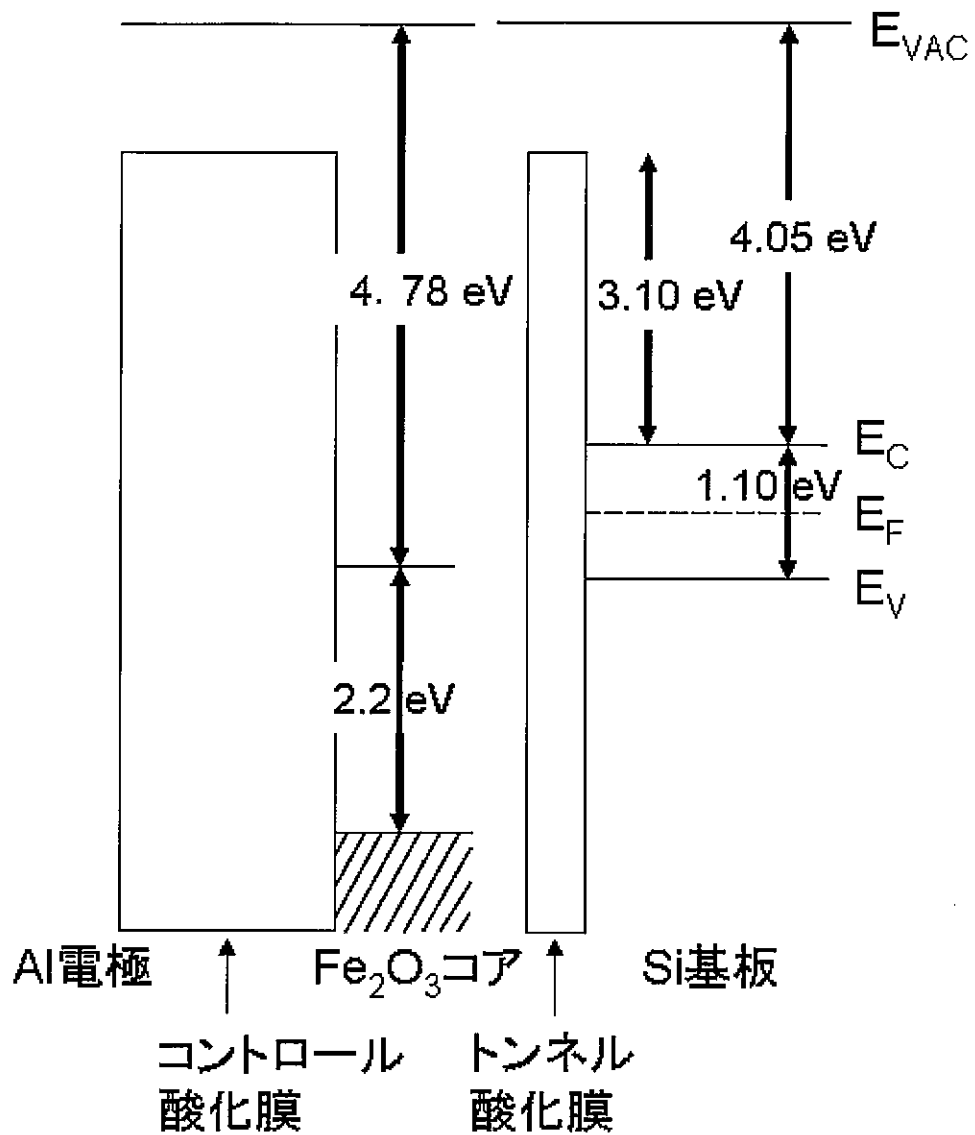


図 4-34 フラットバンド状態におけるエネルギーダイアグラム



(b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コアとSi基板

図 4-34 フラットバンド状態におけるエネルギーダイアグラム

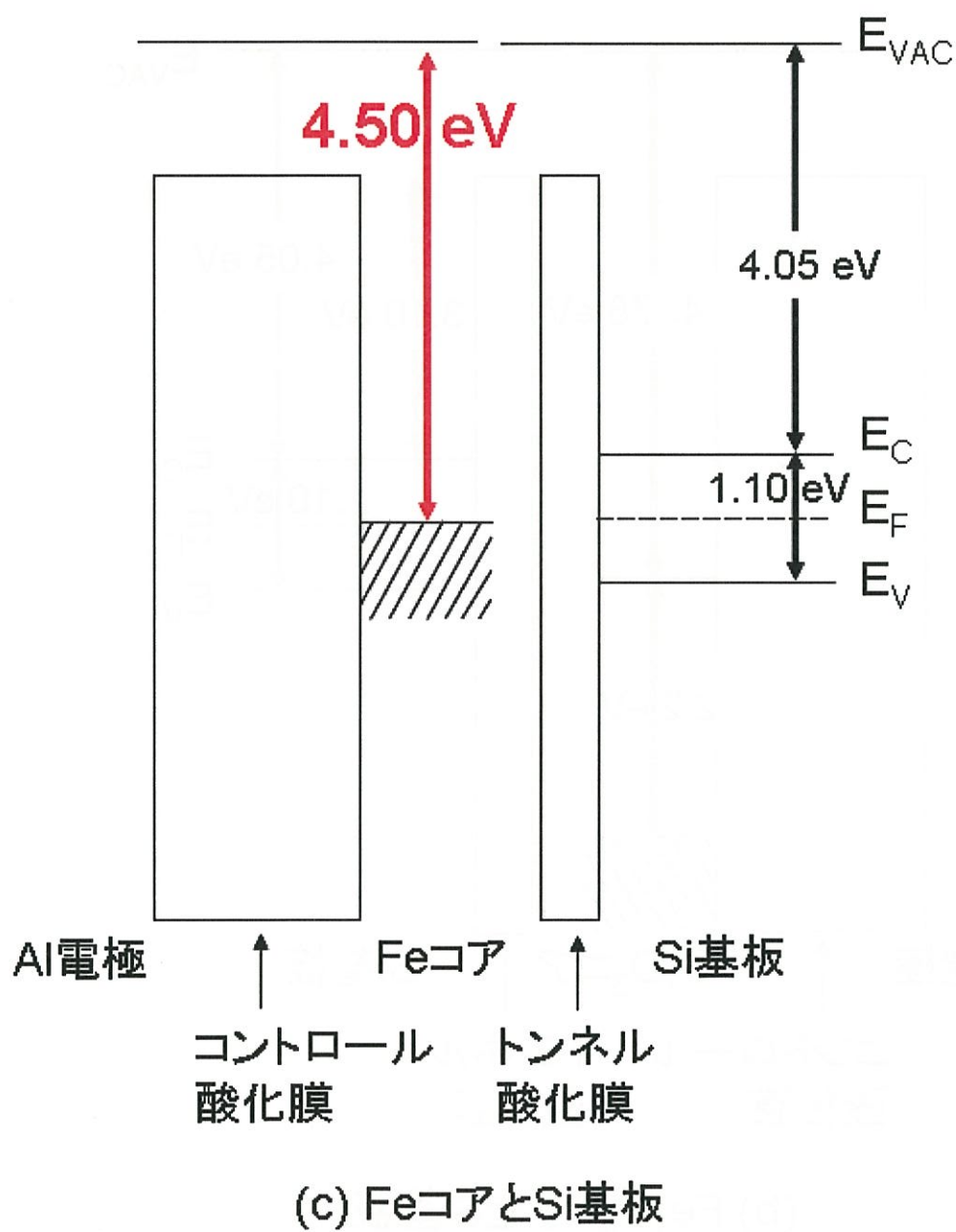


図 4-34 フラットバンド状態におけるエネルギーダイアグラム

### 4.8.6 還元後の Fe コアの大気暴露

真空中、低エネルギーで還元した Fe コアを大気暴露すると、再酸化の問題が考えられる。還元された Fe コアはナノ粒子の大きな特徴の一つである、表面積/体積の割合が非常に高いという特徴を持っている。それゆえ環境雰囲気との反応性が高く、その表面での反応が支配的となる。従って、わずかな時間の大気暴露でも再酸化がおこり、還元効果が確認されなくなることも考えられる。また、これまでに報告されているコアの改質は全て超高真空中で処理したその場観察や、真空搬送によって大気暴露を避けたものであった。しかしそれらは非常に高価な装置を必要とするうえ、その後の応用という点では、大気暴露を選択する工程を採用するか、あるいは複雑で高価な装置(真空中内での搬送後、真空中内でアニール)を検討する必要がある、さまざまな課題が残っている。そこで、還元後の大気暴露を行うことで、再酸化の有無を確認する必要がある。

以下に実験工程を示す。

- (1) 十分に溶媒を純水に置換したリコンビナントフェリチンを用意する。
- (2) 表面に薄い熱酸化膜を形成したシリコン基板上にフェリチンを滴下する。
- (3) 密閉空間中で 10 分間保持したのち、遠心分離機で余剰溶液を飛散させる。
- (4) UV オゾン処理を 40 分施し、タンパク質を除去する。

以下に実験条件を示す。

#### 試料条件

- ・フェリチン溶液濃度：10 mg/ml
- ・基板：p 型シリコン基板
- ・熱酸化膜厚：3 nm

#### 還元条件

アルゴンイオンスパッタリングは真空度： $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-7}$  torr、加速電圧：1.5 keV で行った。

#### XPS 測定条件

- ・入射 X 線：AlK $\alpha$  線
- ・ステップ幅：0.1 eV



- ・ Pass Energy : 40 eV ・ 管電圧 : 15 kV、管電流 : 10 mA
- ・ 測定真空度 :  $8 \times 10^{-8}$  torr ・ 積算回数 : 30 回

XPS 装置で測定した結果を図 4-35 に示す。図 4-35(a)は、Ar イオン照射前の XPS データである。また、図 4-35(b)データは、照射後に Fe に還元されていることがわかる。図 4-35(c)は、照射後 10 分間コアを大気に放置して再度 XPS 装置内に保持・測定したデータである。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークが若干現れていることから、Fe コア表面がひじょうに薄い酸化遷移層に覆われていることが考えられる。実際、金属酸化物は表面付近においては非化学量論的な組成を取るため、Fe コアにおいても還元及び酸化過程において表面付近に表面遷移層が形成されることが知られている[46-50]。Fe コアにおいても、単位面積当たりの表面積の割合が非常に大きいため、このような表面遷移層の存在が様々な物性に影響を与えると考えられる。断面 TEM 観察写真においても酸化遷移層が存在するかどうかを注意深く観察してみたものの、酸化遷移層の存在を確認するまでには至らなかった。このことから、大きく酸化することはなかったと判断できるが、1nm 以下の酸化膜の存在は十分に考えられる。しかしコア全体が、再び酸化物に改質することはなかった。図 4-35(d), (e)は、それぞれ 30~60 分間の長期間大気中に放置後、装置内に設置して XPS 測定したデータである。この間でも特にコアが完全に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に変化している様子は見受けられなかった。Fe コア表面には再酸化膜が 1 nm 程度が存在しているものと考えられるが、TEM で観察することは出来なかった。さらに長時間大気暴露した後、XPS 測定を行い続けた。結果を図 4-36 に示す。データは、38 時間(1.6 日)後から 8, 14, 23 日後の様子を測定し続けた。Fe のピークが、23 日後でも消えることはなく、Fe コアの特徴が大気中放置でも維持されていることがわかった。



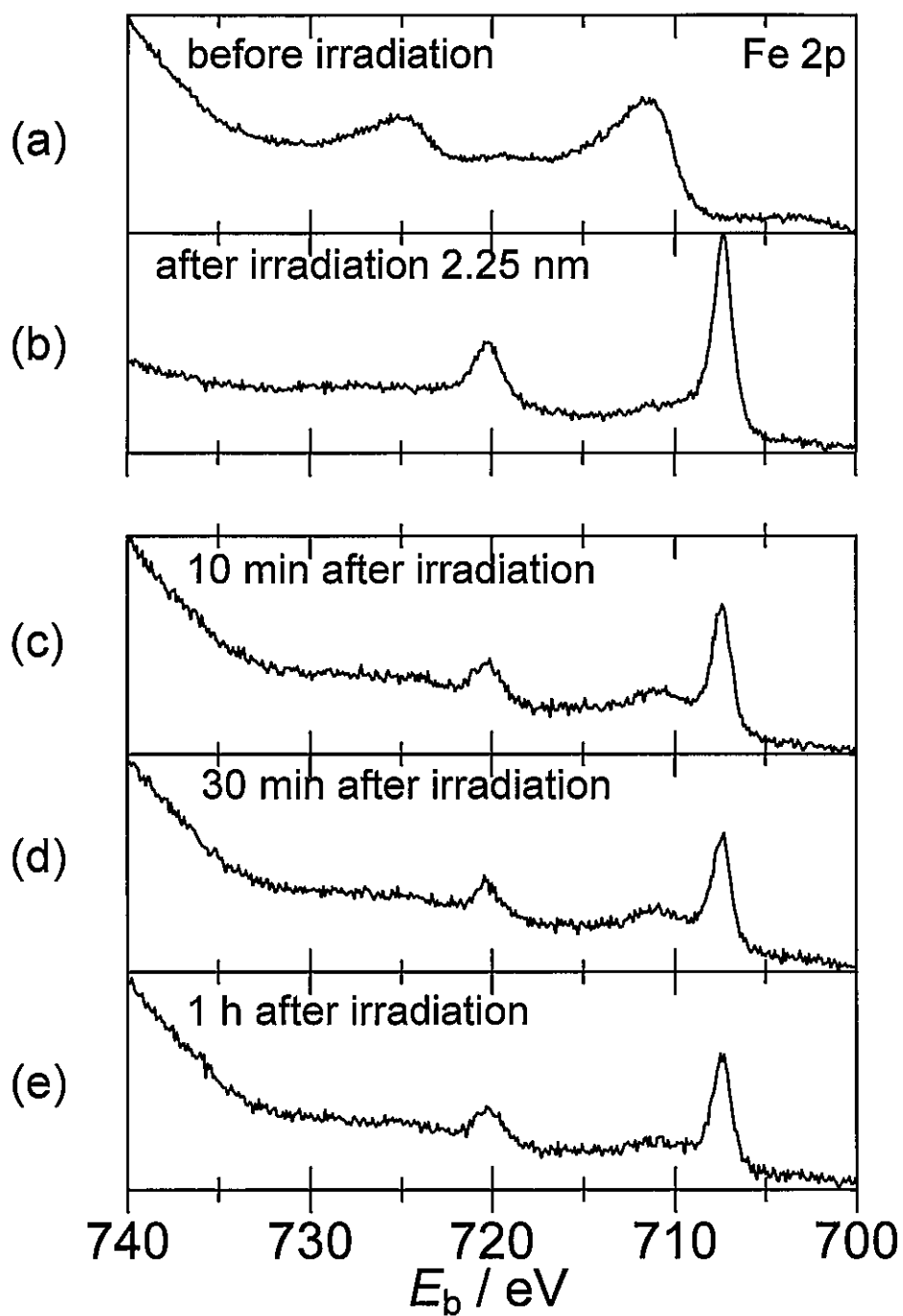


図 4-35 Fe コアに還元した後の XPS 結果の時間依存性

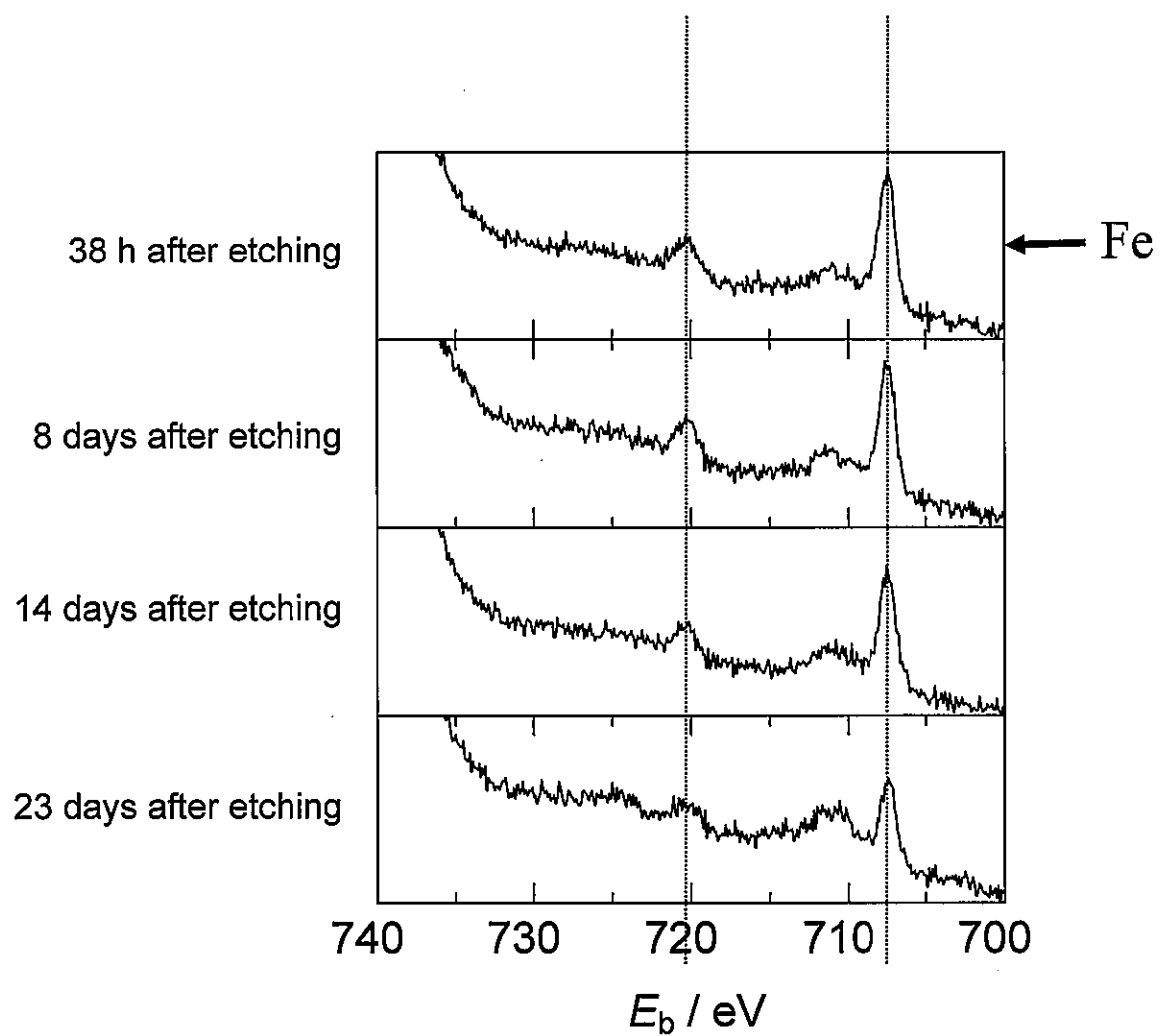


図 4-36 Fe コアに還元した後の XPS 結果の時間依存性(38h ~ 23 days)

## 4.8.7 KPFM を用いた Fe コアの電位特性

### 4.8.7.1 はじめに

フェリチン Fe コアを Floating nanodot gate memory (FNGM) などの電子デバイスに応用するために、フェリチン Fe コアの電子物性を知ることはデバイス特性の向上・デバイス構造の設計を行う上で重要である。そこでフェリチン Fe コアの 1 個 1 個をコアレベルで観察し、電子特性を直接評価する必要がある。そこで電子物性に関して、フェリチン Fe コア 1 個の単位で、KPFM を用いた電荷保持に関する評価・解析を行った。

本節における実験は、Fe コアへの電荷注入後に生じる帯電を Fe コアとシリコン酸化膜表面との電位差について、KPFM を用いて検出し、Fe コアがもつ電荷保持特性の評価を行うことを目的とした。KPFM 結果から得られた結果をもとにして、エネルギーバンドモデルを用いた注入機構の考察を行い、Fe コアのメモリ効果への寄与を検証する。

### 4.8.7.2 KPFM を用いた電荷注入および保持性能の評価手法

KPFM を用いて単一 Fe コア粒子の電荷保持特性の実験を行う。個々の Fe コアへの電荷注入および引き抜き後、帯電によって生じた Fe コアと  $\text{SiO}_2$  表面との電位差に関して KPFM を用いて検出する。そして Fe コアが有する電荷保持特性の評価を行った。基板上に塗布した Fe コアへの電荷注入は、探針 - 基板間に電圧  $V_{\text{sub}}$  を印加した状態で導電性 AFM 探針をノンコンタクトモードで走査することで行った。ノンコンタクトモードにて走査中、導電性探針-Si 基板間に電圧を印加することで、導電性 AFM 探針-コア-Si 基板間において電子を誘起させる。次に KPFM の交流電圧  $V_{\text{KPFM}}$  を印加することで、Fe コアの表面電位を測定した。カンチレバーの機械的共振周波数の変化を検出する方法として、振動振幅の変化によって間接的に周波数変化を測定するスロープ検出法を用いた。

まず、基板上に配置したコアへの電荷注入は、探針-基板間に電圧 $\pm 1\sim 2\text{ V}$ のそれぞれの電圧で印加後、導電性 AFM 探針をノンコンタクトモードで走査することで観察を行った。図 4-37 に実験系を示す。ノンコンタクトモードにおいて、探針-基板間に直流電圧を印加すると、探針-コア-基板の構造内で電子の移動が行われる。次に KPFM 用励振電圧  $5\text{ V}$  を印加し、コア- $\text{SiO}_2$  表面の電位像を取得した。

図 4-38 (a) は、たんぱく質を取り除いたフェリチンで、未還元状態の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアを  $\text{SiO}_2$  膜上に形成した凹凸像である。フェリチン  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアが基板上に形成されていることを確認した。続いて、探針-基板間に直流電圧を印加する前の表面電位像を確認後、探針-基板に  $+1\text{ V}$  を印加しながら  $500\text{ nm}$  角を走査後、同じ領域における表面電位像を取得した。結果を図 4-38 (b) に示す。探針-基板間に直流電圧を印加する前と特に変化はなかった。次に、探針-基板間に直流電圧を  $+2\text{ V}$  印加しながら  $500\text{ nm}$  角を走査後、同様に電位像を取得した (図 4-38 (c))。得られた像からわかるように、電荷注入が行われたような有意な差異は認められなかった。これらの結果から還元が行われていない  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアでは、電荷注入および帯電効果が見られにくいことが示された。

図 4-39 (a) に既に還元された Fe コアと基板表面の凹凸像を示す。この凹凸像から  $\text{SiO}_2$  膜上において Fe コアが形成されていることを確認した。電荷注入前の試料表面の電位像を確認した後、 $+1\text{ V}$  を探針-基板間に印加しながら  $500\text{ nm}$  角の走査を行った。その後、同じ領域の電位像を取得した。結果を図 4-39 (b) に示す。しかし Fe コアが電荷保持している有意な差は特に観察されることはなかった。続いて探針-基板間に  $+2\text{ V}$  の直流電圧の印加を行った後、電位像の観察を行った。結果を図 4-39 (c) に示す。電位像中において高電位箇所を白色で表しているが、Fe コアである電荷が注入された部分の表面電位は、周囲の  $\text{SiO}_2$  酸化膜に比べて  $20\text{ mV}$  の電位の上昇がすべての Fe コアに関して再現よく見られた。これは、電圧印加後、負の電荷が引き抜かれた効果が画像化されたと考えられる。

そこで、凹凸像の確認を行った後 (図 4-40 (a))、今度は探針-基板間に  $-1\text{ V}$  の

直流電圧を印加して、Fe コアに負の電荷を注入する実験を行った。結果を図 4-40 (b) に示す。+1 V の実験結果では、表面電位像における大きな変化は認められなかった。続いて +2V の印加を上記同様に行った後、電位像の観察を行った。得られた結果を図 4-40 (c) に示す。電圧印加による Fe コアの電荷注入部の表面電位像は、基板表面である周囲の SiO<sub>2</sub> 酸化膜と比較して -20 mV の電位の低下が確認された。高電位を白色・低電位を黒色で表しているが、電荷注入後、明らかに周囲の SiO<sub>2</sub> 表面の電位に対して Fe コアの電位の低下が見られたことが像からも確認できる。これは SiO<sub>2</sub> 表面に高密度に形成された Fe コアに負の電荷、すなわち電子が注入されたために電位の変化が生じたと考えられる。

そこで、これらの結果が示す Fe コアの表面電位の大きな変化は、電圧を印加した状態での Fe コアへの電荷注入と明らかに関係していると考えられる。この電荷注入の機構を図 4-41 と図 4-42 に示したエネルギーバンドモデルを用いて説明する [62, 63]。基板に正の電圧を印加した場合、図 4-41 のように基板側のポテンシャルが低下すると、界面付近に存在する正孔の濃度が増加し、基板側から正孔がコアに注入される(この場合、Fe は金属なので電子の引き抜きとした)。そのため、Fe コアの電位が SiO<sub>2</sub> 表面に対して上がったと考えられる。

一方、基板に負の電圧を印加した場合、図 4-42 のように基板側に反転層が形成され、界面付近の電子の濃度が増加することが考えられる。よって基板側から Fe コアへ電子(負の電荷)が注入され、電位の低下が認められたと考えられる。

Fe コア側・Si 基板側への電子の移動は、ダイレクトトンネリングであると考えられ Fe コアと Si 基板を隔てた障壁の高さに依存するものと思われる。一般に間隙を隔てて存在する導体間のトンネル電流  $J$  は、以下の式で表される。

$$J \propto \exp(-A\sqrt{\phi}s) \quad (4-3)$$

ここで、 $\phi$  は導体間のポテンシャル障壁の高さ、 $s$  は導体間の間隙、 $A$  は定数である。このことから、電子が移動するトンネル確率は、導体間の障壁とその

間隙に関係するコントロール酸化膜(Si 基板表面に存在する薄膜)によって決定される。

今回の実験では、Fe コア-Si 基板間のコントロール酸化膜の膜厚(間隙)の方が、Fe コア-導電性探針間の間隙比べてはるかに薄い構造としている。そのため、Fe コア-Si 基板間のトンネル確率は、Fe コア-導電性探針間のトンネル確率に比べてはるかに大きくなる。すなわち Si 基板に負の電圧を印加したときは、Fe コアから探針のフェルミレベルへの電子の移動は起こりうることはなく、必ず Si 基板の伝導帯から Fe コアへ電子の移動が行われていることに他ならない。

一方、Si 基板側に正電圧を印加した場合、導電性探針のフェルミレベルから Fe コアへ電子が移動するよりも、Fe コアから Si 基板の価電子帯へ電子が移動すると考える方が自然である。

Si 基板から Fe コアへの電子の注入を想定しているが、電荷の保持時間を考えねばならない。しかし、電圧印加終了して間もなく(少なくとも短時間で)、電子が Si 基板側へ移動するということはなかった。本来 Fe が持つ仕事関数の深さが生かされていると考えている。本実験での Fe コアへの電荷注入は、画像の一面を電圧印加しながら走査することで電子注入を行った。測定する際に一つのラインを往復させる周波数は 0.25 Hz(走査周波数)とした。走査範囲は 500 nm 角であるため、Fe コアの上部に探針がある時間はおおよそ 40 msec である。Fe コアへ電荷を注入するために十分な電圧印加時間であると考えている。

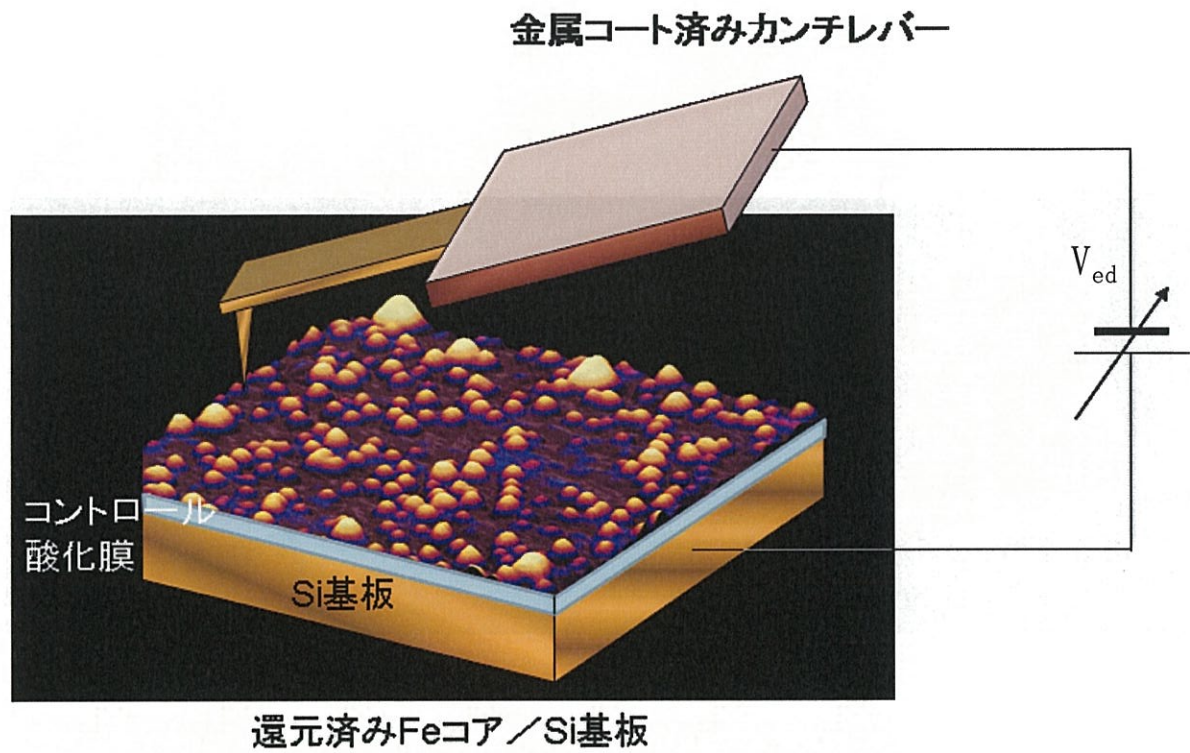


図 4-37 KPFM を用いた電荷注入評価手法  
(電源電圧の極性の向きは変更可能)

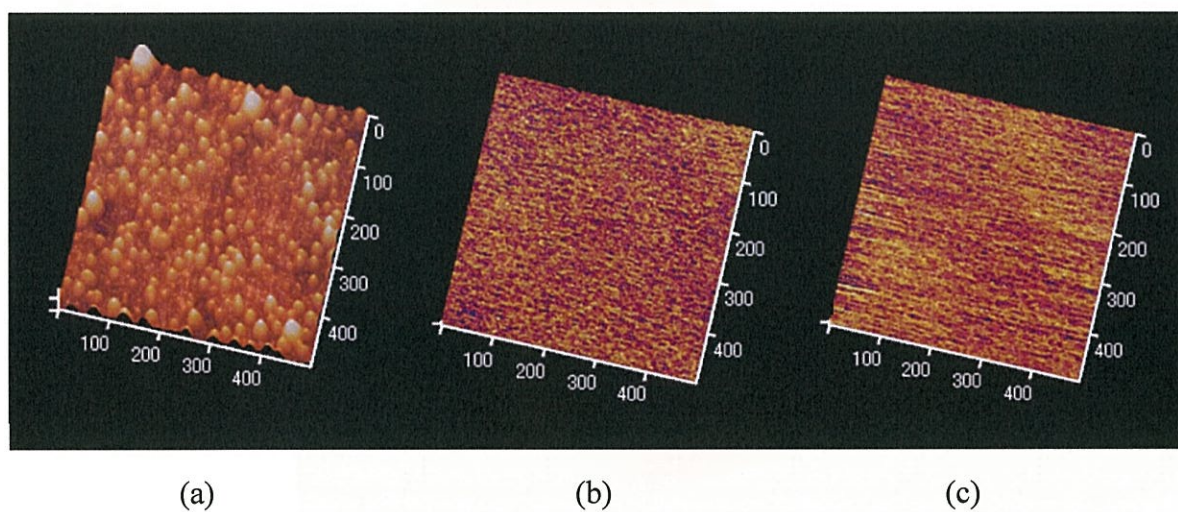


図 4-38  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアの電子の引き抜きを行った 500nm 角の画像 (a) 凹凸像、  
(b) 電位像：基板電圧+1V で実験、(c) 電位像：基板電圧 2V で実験



還元済みコアへの電子引き抜きに成功

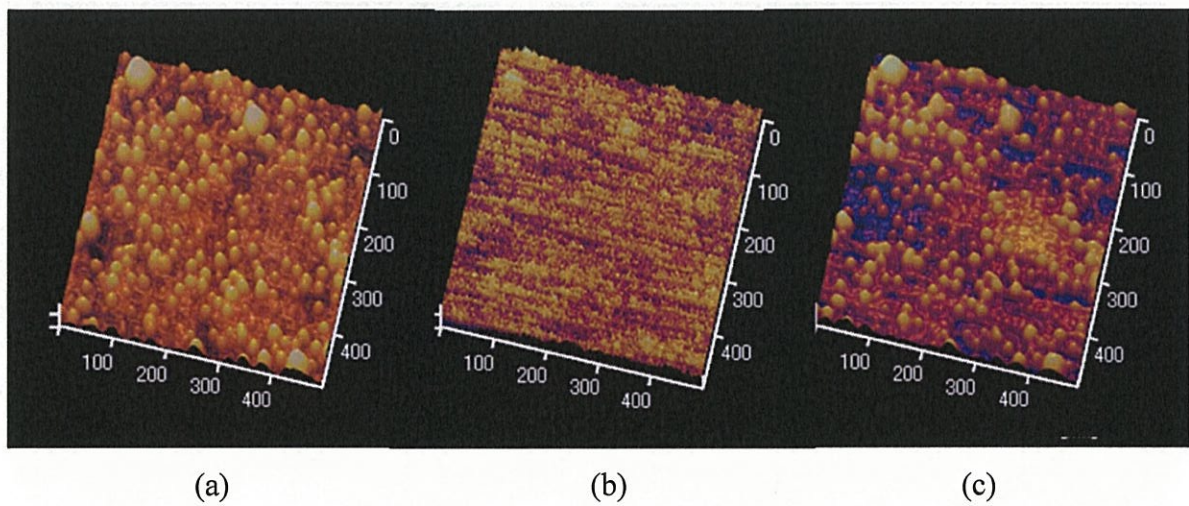


図 4-39 Fe コアへの電子の引き抜きを行った 500nm 角の画像 (a)凹凸像、  
(b) 電位像：基板電圧+1V で実験、(c) 電位像：基板電圧 2V で実験

還元済みコアへの電子閉じ込め(注入)に成功

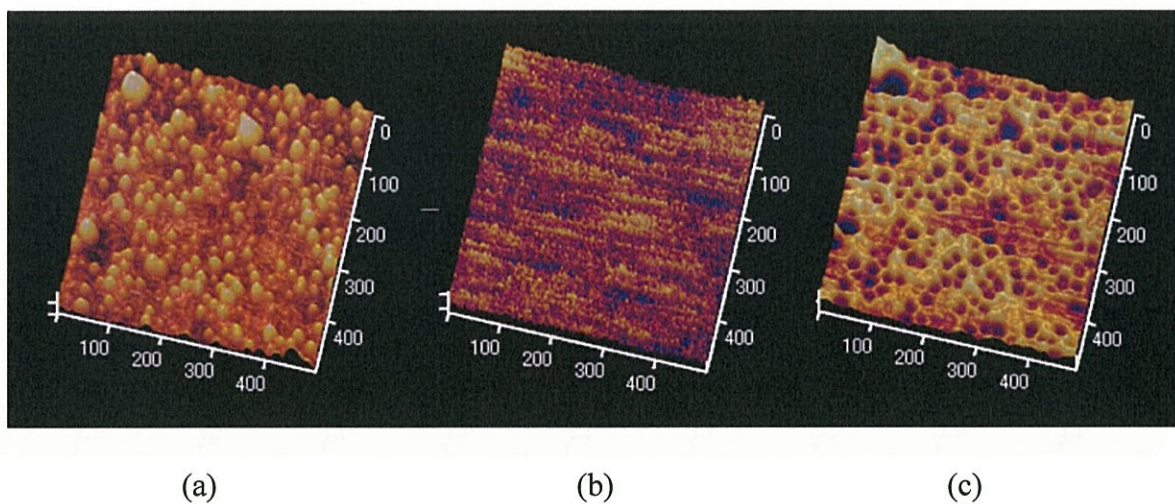


図 4-40 Fe コアの電子の注入を行った 500nm 角の画像 (a)凹凸像、  
(b) 電位像：基板電圧+1V で実験、(c) 電位像：基板電圧 2V で実験

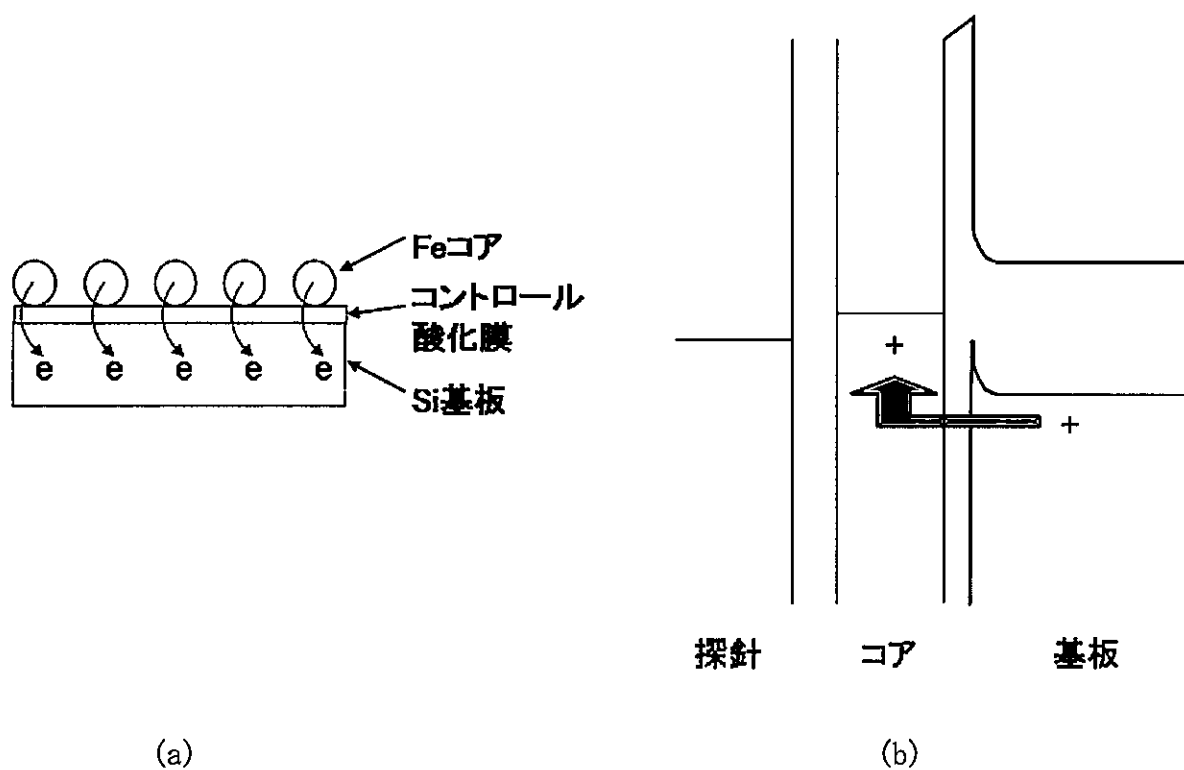


図 4-41 Fe コアから電子の引き抜きを行った構造図とバンドモデル

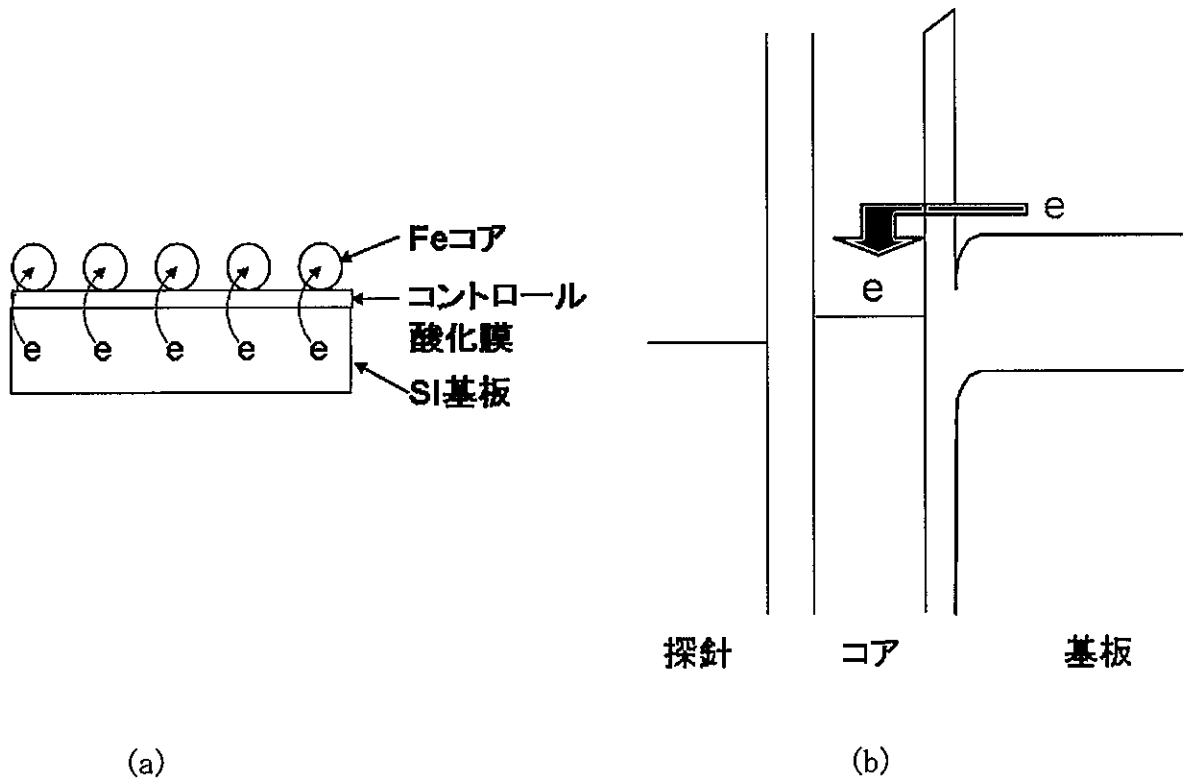


図 4-42 Fe コアから電子の注入を行った構造図とバンドモデル

### 4.8.8 高速 AFM を用いたフェリチン粒子の観察

さまざまな光学顕微鏡のうち、入射光を除外しタンパク質からの散乱光だけを集めて観察する暗視野顕微鏡や、タンパク質に付けた蛍光分子からの蛍光を観察する蛍光顕微鏡は、そのタンパク質の動きをビデオレート (33 フレーム/秒) で観察することが可能である。最近では蛍光を発するタンパク質である GFP と融合させた特定のタンパク質を細胞内で発現させ、そのタンパク質の細胞内でのダイナミックな挙動を観察することが行われている。しかし、本節で述べるリアルタイムの観察とは、タンパク質が存在する位置の変化 (運動) のことであり、タンパク質の微細な構造形態の変化という意味での動きではない。光を用いた顕微鏡は、空間解像度に上限があり、タンパク質分子の微細形態をナノスケールでの解像度で観察することは不可能である。

個々のタンパク質分子の微細な構造形態における観察は、これまで主に電子顕微鏡によって行われてきた。数十 kV の電圧で加速した電子線の波長は 0.01 nm 程度であり、空間解像度は光学顕微鏡をはるかに凌いでいる。しかし、光に比べ電子線は物体に吸収されやすく、試料を真空中に設置する必要があるため、試料は乾燥状態の環境下にある。試料を凍結することで、フリーズされたタンパク質を見ることは可能であるが、タンパク質の動的で連続的な動きを電子顕微鏡で観察することは原理的に不可能である。

液体中に存在する試料のナノスケールの解像度の構造形態の観察は、高速走査が可能な AFM の誕生によって可能となった[51-59]。AFM は機械的な走査をしているため、1 画像の撮影にかなり長い時間を要し、タンパク質などのリアルタイムで観察をすることは不可能と考えられてきた。

しかし光学検出方式を用いた高速 AFM を用いることで、液中をダイナミックにランダム運動するフェリチンタンパク質超分子を映像として見ることに初めて成功した。分子映像の中には、これまでの研究で明らかにされてきた結果が、視覚的証拠として証明されるだけでなく、基板上に堆積するフェリチン超分子

の振舞いも観察された。

#### 4.8.9 高速 AFM による動態イメージング

個々のタンパク質分子が機能しているときの構造変化・揺らぎを直接見ることは、タンパク質の機能や動作原理の解明にとって極めて重要である。1 画像を最速 50 msec で画像化可能な高速 AFM を用いることで、フェリチンタンパク質超分子の動的な振舞いを連続映像として観察することに成功した[60]。極めて弱い生体分子間相互作用を含む動的な分子プロセスをイメージングすることにはひじょうに難しい。生体分子を失活させないばかりでなく、極めて弱い相互作用も乱さずにイメージングしなければならない。また、極めて弱いタンパク質間相互作用が乱される可能性もある。そこで、液中での共振周波数は約 500kHz、バネ定数は約 200 pN/nm の微小カンチレバーを採用した。このカンチレバーを用いると、生体試料等の柔らかい試料に損傷を与えることなく高速走査できる利点がある。この高い共振周波数が高速走査を可能にし、画像取得に必要な時間を大幅に短縮することが可能となった。SEM 観察したカンチレバーを図 4-44 に示す。長さが 10  $\mu\text{m}$ 、幅 2  $\mu\text{m}$  の製品を用いた。長さは、通常用いる AFM カンチレバーの 20 分の 1 である。

動的なタンパク質間相互作用のイメージングでは、一種のタンパク質を基板に固定し、その相手となるタンパク質は基板に固定できない。従って、選択的固定が可能な基板が必要となる。また、固定によってタンパク質の機能が損なわれないようにしなければならない。また、個別のタンパク質系の観察に適した基板をそれぞれ調製しなければならず、多くの種類のタンパク質に使える汎用的な基板はない。また、同じタンパク質が観察対象であっても、観察する目的によっても基板をそれぞれ前調整しなければならない。そのため、本研究では、2 種類の基板(シリコン基板、マイカ基板)を用いることで、フェリチン粒子の動的振る舞いを検証した。

シリコン基板・マイカ基板をあらかじめ水中に入れておき、フェリチン粒子

を水中に導入後、その経時変化をイメージングすることを試みた。イメージングをしたところ、2通りの振る舞いが観察された。フェリチン粒子は、ブラウン運動の速くないプロセスであるため、1 sec/frame の走査速度で30分間の動画観察を行った。図4-45にSi基板を用いた時の低濃度フェリチンの時の画像を取得することができた。フェリチンは、溶液中を拡散・ブラウン運動して基板上に吸着されることが確認出来た。従来の手法よりも遥かに詳細に解明することができた。更に、フェリチンとシリコン基板が接触すると、基板表面をフェリチンが移動(図中の矢印(→)で示した箇所は移動したフェリチンを表す)することで、居場所が変化する様子も観察された。観察後、1つ1つのフェリチン粒子の形状が変化していないことを確認するために、断面プロファイルを調査した。結果を図4-46に示す。図4-46(a)はフェリチン粒子1個のAFM像であり、図4-46(b)は観察したフェリチン粒子の高さを示した。フェリチンの直径である13 nmが示され、観察時の力がフェリチンに影響を与えていないことが示唆された。

次に中濃度フェリチンを水中に滴下した時の動的観察結果を図4-47に示す。測定を始めて、4秒(図中00:04と表示)後から9秒(図中00:09と表示)までのフェリチンの位置を示すために、矢印を記した。観察結果から、38秒後に多くのフェリチン粒子がSi基板上に2次元結晶化していることがわかった。ただし、Si基板表面も露出していることが観察された。

さらに高濃度フェリチンを水中に滴下した時の動的観察結果を図4-48に示す。滴下した瞬間からフェリチンがSi基板上に堆積していることがわかる。時間が経つにつれ、フェリチン膜の2次元配列が広がるとともに、基板表面のフェリチンの密度が増していく。その密度が更に増して、フェリチン粒子同士がぶつかりあう状態になると、フェリチンが2層目に吸着し始める。フェリチンが2層目の膜へと展開されるが、最終的に2層目の膜がシリコン基板の露出している部分を探し当て、さらに基板表面全体を覆うようになった。このように本来吸着すべきSi基板の表面に向かって運動(拡散)していることがわかった。時間

が経つにつれ、2層膜が広がるとともにフェリチンの密度が増していく。その密度が更に増して、フェリチン粒子同士がぶつかりあう状態になると最終的にフェリチンがSi基板表面全体を覆うようになった。図4-49(a)はフェリチン粒子が多数ある場合のAFM像であり、図4-49(b)は観察したフェリチン粒子の高さを示した。多数のフェリチン粒子の高さは、ほぼ13 nmであることが示されており、低濃度フェリチンと同様、観察時の力がフェリチンに影響を与えていないことが示唆された。

マイカ表面は親水性であるので、これまでの観察ではマイカ基板をあらかじめ水中に入れておき、マイカ基板上にタンパク質分子を吸着させた。マイカは原子レベルで平滑であるため使用には容易である。しかし非特異的な吸着（マイカは負に帯電しており、主に静電相互作用で吸着）を利用しているため、フェリチンタンパク質の固定場所を制御できない。負電荷を持つフェリチンはマイカに吸着しないと考えられる。そこでフェリチンの負電荷を確認するために高濃度フェリチンをマイカ基板上に敷き詰めることで2次元結晶を基板上に満たすようにし、その経時変化をイメージングした。実験結果を図4-50に示す。図4-49と比較すると明らかなように、マイカ基板上にはほとんど吸着しないことが示唆された。同時間である16秒同士で比較すると良く分かる。マイカ表面は親水性であるにもかかわらず、フェリチンは基板に吸着することなく、溶液中を拡散していると考えられる。負に帯電したマイカ表面は、負電荷を持つフェリチンと反発することで吸着されないことが確認された。

上記高速AFMを用いた実験結果より、タンパク質のついたフェリチン粒子は、必ず1層でSi基板上に2次元配列していることが分かった。その観察した様子を図4-51に示す。超純水中で2層目に堆積されたフェリチンはひじょうに不安定であり、露出しているSi基板表面へ再び移動することで結果的に1層目に再配列することが分かった。



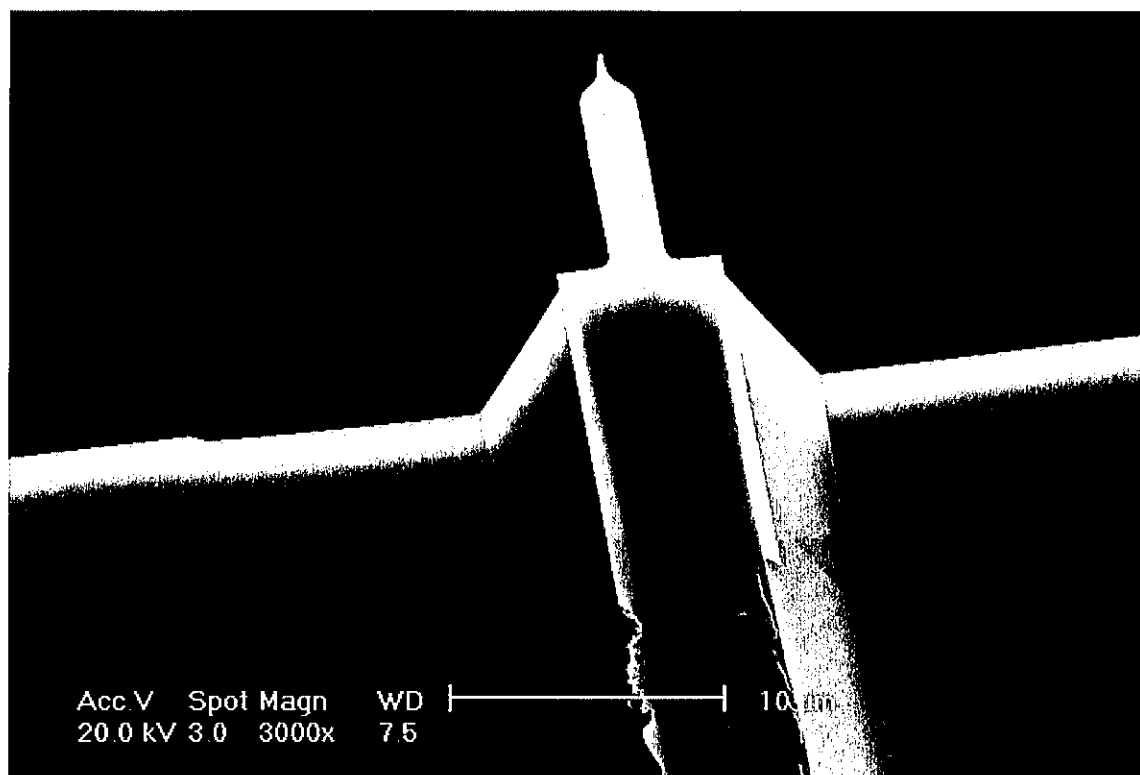
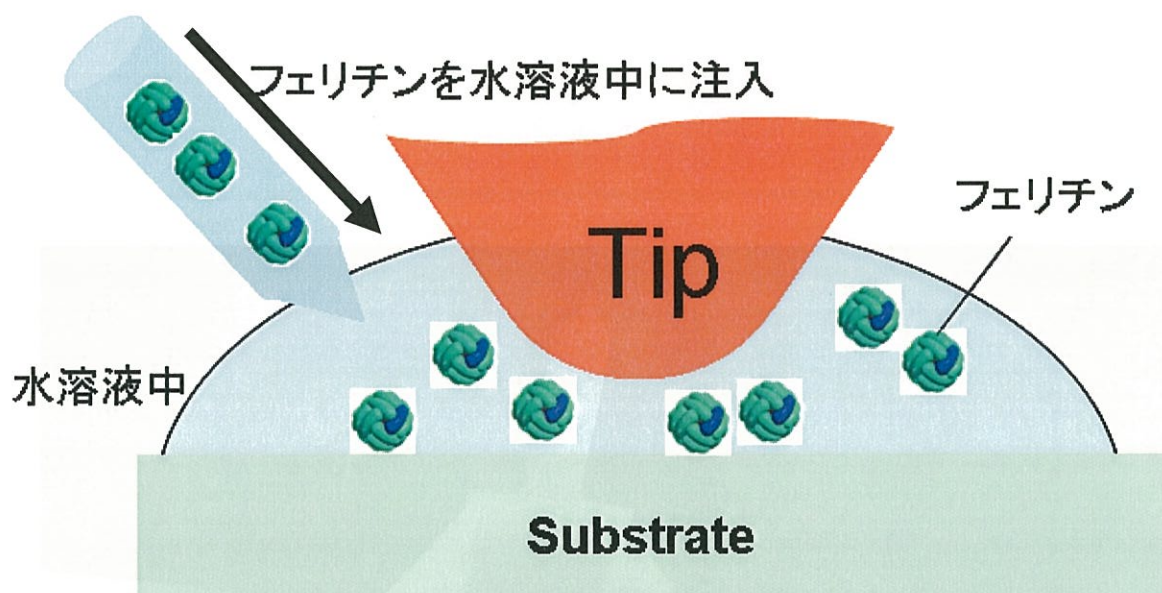


図 4-43 高速 AFM で用いたカンチレバーの SEM 写真



(a) 高速 AFM の測定系



(b) 高速 AFM 画像

図 4-44 高速 AFM を用いたフェリチン粒子の観察

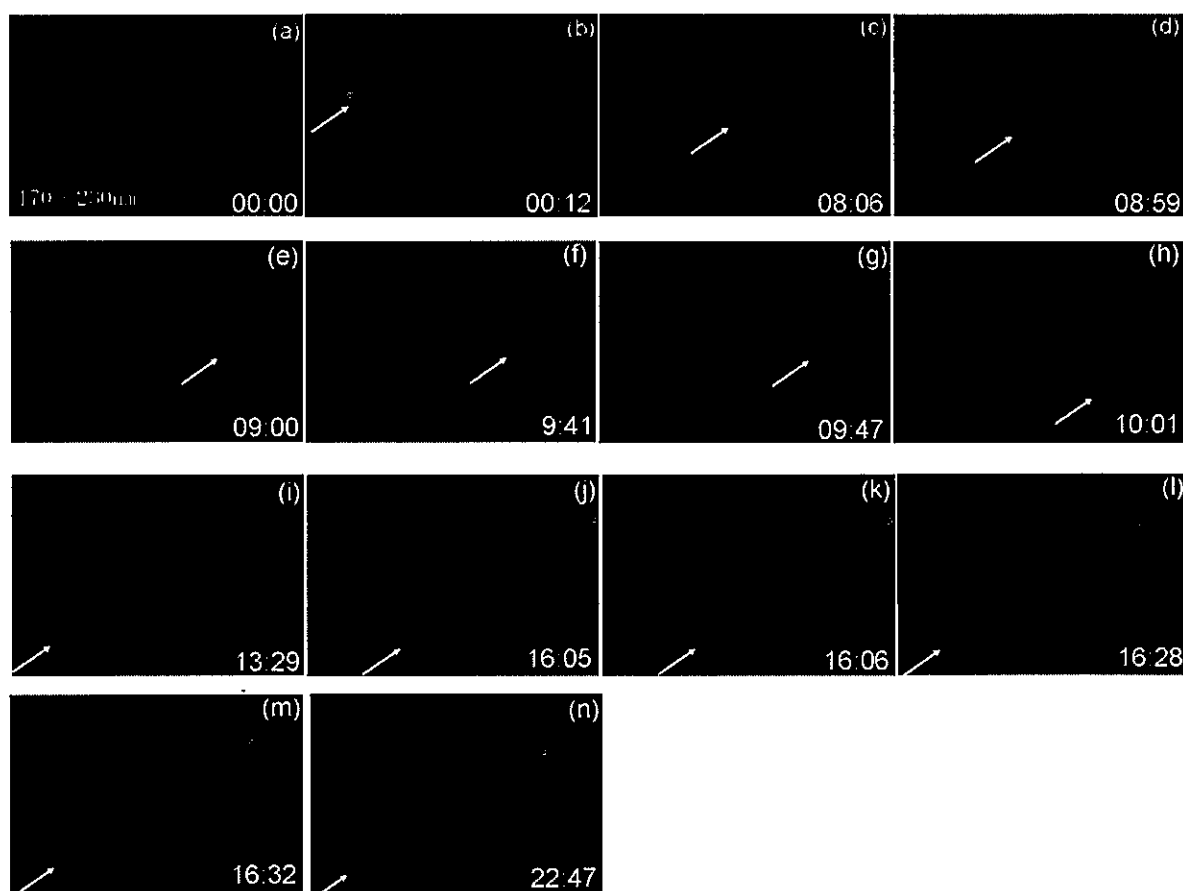


図 4-45 高速 AFM を用いた Si 基板上の低濃度フェリチン観察

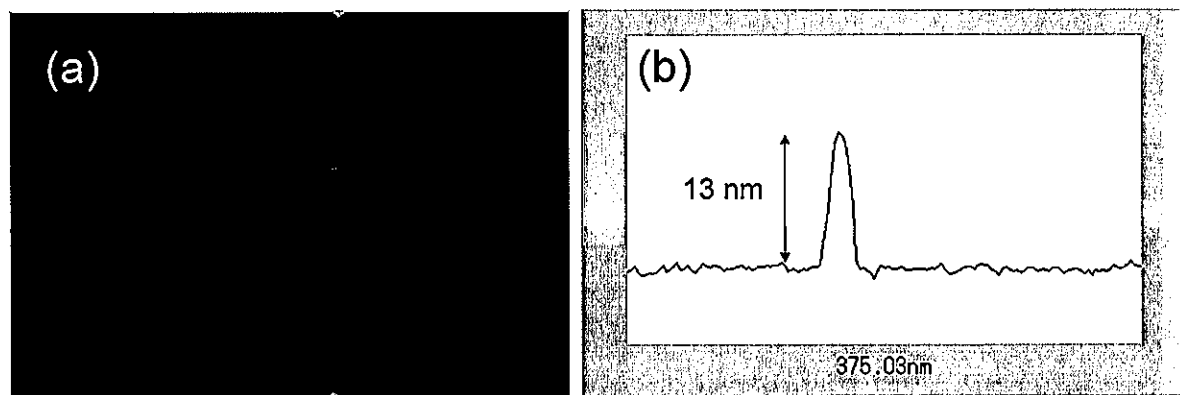


図 4-46 高速 AFM 観察後のフェリチン断面

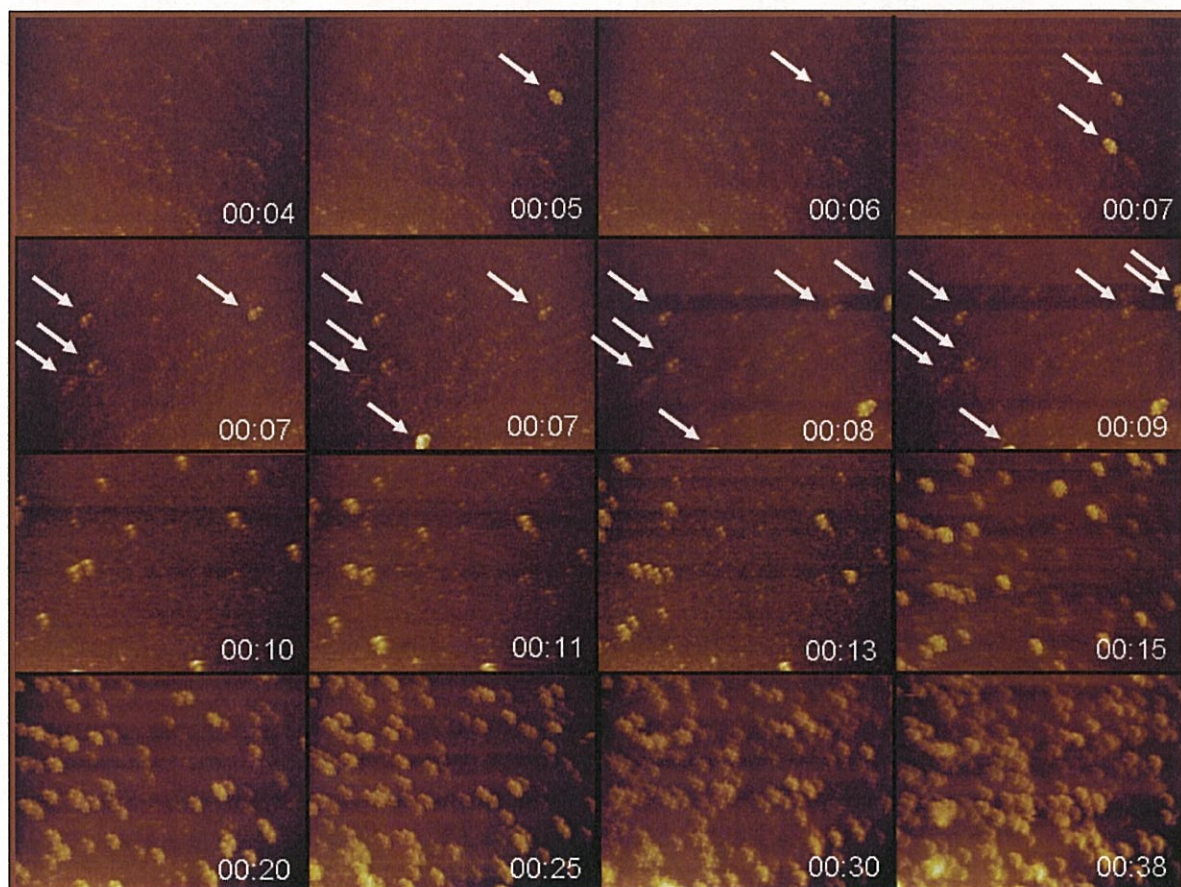


図 4-47 高速 AFM を用いた Si 基板上の中濃度フェリチン観察



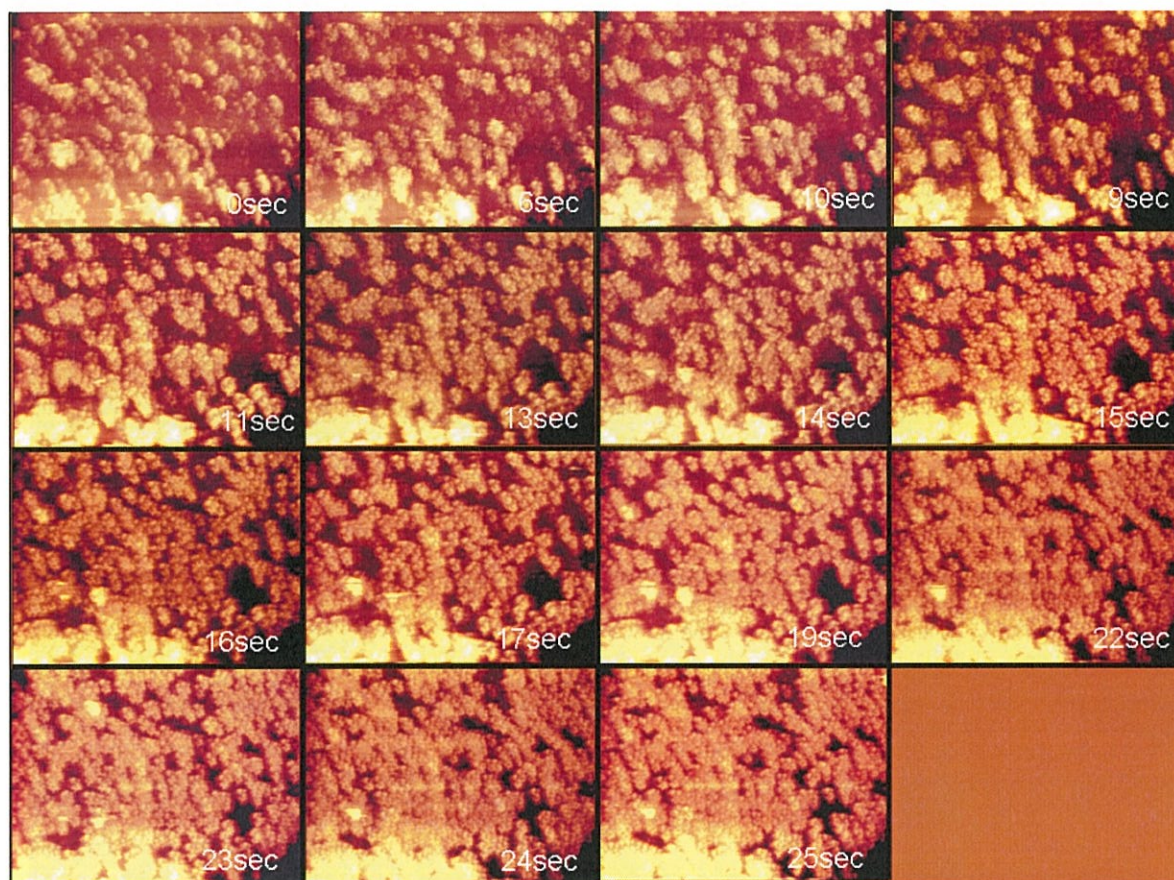


図 4-48 高速 AFM を用いた Si 基板上の高濃度フェリチン観察

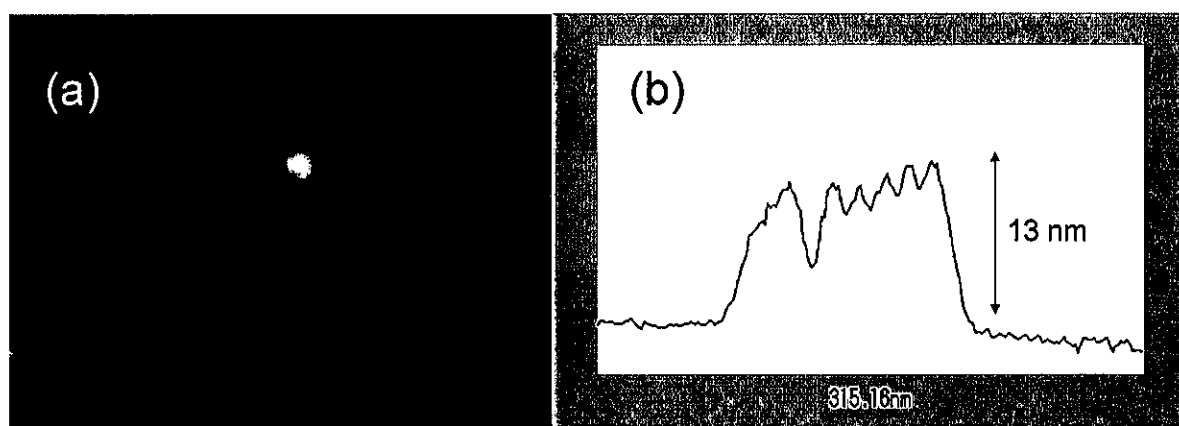


図 4-49 高速 AFM を用いた Si 基板上の高濃度フェリチン観察

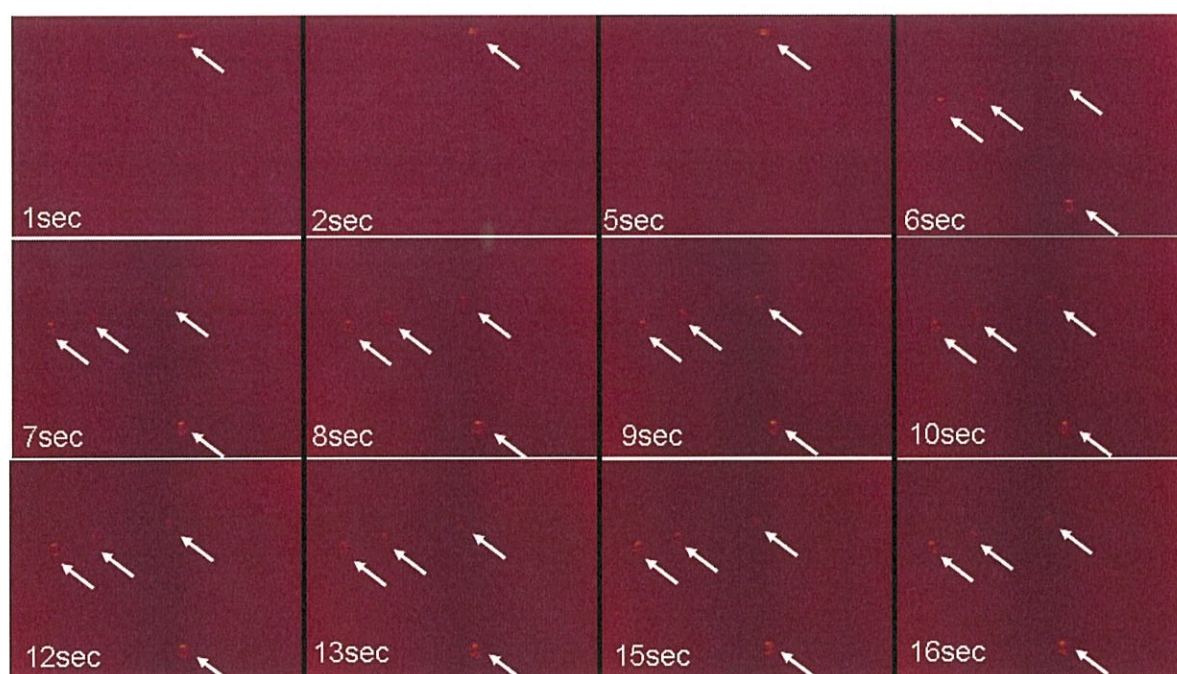


図 4-50 高速 AFM を用いたマイカ基板上的高濃度フェリチン観察



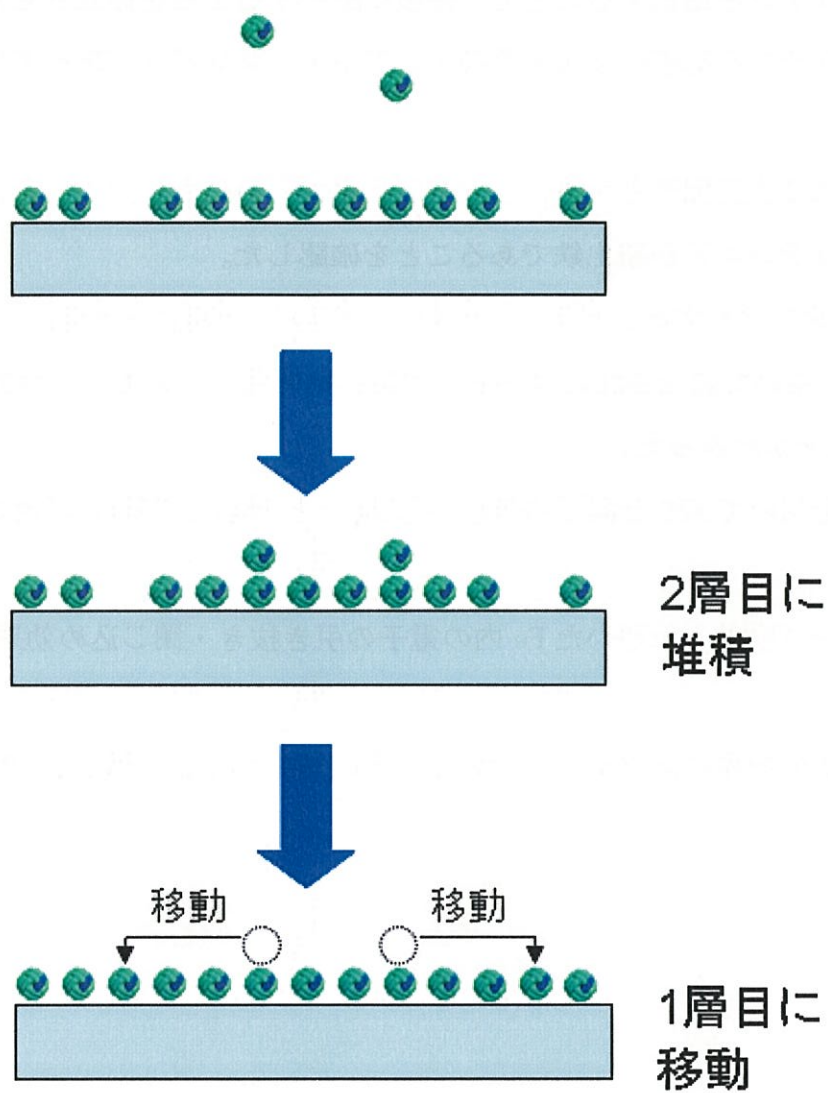


図 4-51 水溶液内でのフェリチン粒子の2次元配列

## 4.9 結論

1. フェリチンを選択することで、基板に配列する工程を確立させた。
2. フェリチンを基板に2次元配列する工程・タンパク質除去工程を確立させた。
3. 基板に2次元配列させるための密度を制御することに成功した。
4. フェリチンコアが酸化鉄であることを確認した。
5. Ar イオン照射することで、室温レベルでの還元(酸化鉄→鉄)を実証した。
6. XPS を用いて還元された鉄の酸化する過程を追うことで、鉄コアの状態を維持することがわかった。
7. KPFM を用いて XPS と同等の結果(還元箇所と未還元箇所)を得たことを証明した。
8. プローブ顕微鏡を用いた Fe 内の電子の引き抜き・閉じ込め効果を実証(可視化)した。
9. 高速 AFM を用いたフェリチンの2次元結晶化への吸着過程を確認した。

## 参考文献

- [1] 杉井寿博、応用物理、72(9),1121(2003).
- [2] K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, and K. Seki, IEEE Trans. Electron Devices, 41(9), 1553 (1994).
- [3] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbe, and K. Chan, Appl. Phys. Lett. 68 (10), 1377 (1996).
- [4] 山下一郎、応用物理、71(8),1014(2002).
- [5] I. Yamashita, Thin Solid Films, 393, (2001) 12.
- [6] T. Hikono, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 398. (2003).
- [7] T. Hokono, A. miura, T. Matsumura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Yoshii, I. Yamashita and M. Takeguchi, Appl. Phys. Lett. 88, 023108, (2006).
- [8] A. Miura, T. Hokono, T. Matsumura, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Yoshii and I. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. 45, n1, L1-L3, (2006).
- [9] T. Furuno, H. Sasabe and K. Ulmer, Thin Solid Films, 180 (1989) 23.
- [10] A. Sato, T. Furuno, C. Toyoshima and H. Sasabe, Biochem. Biophys. Acta.,1162 (1993) 54.
- [11] E. Adachi and K. Nagayama, Langmuir, 12 (1996) 1836.
- [12] W. H. Massover, Micron. 24(4), 389(1993).
- [13] 岩堀健治、村岡雅弘、山下一郎「タンパク質無機材料ナノ粒子の作製とバイオナノプロセスへの応用」金属ナノ粒子の合成・調整・コントロール技術と最適応用、技術情報協会(2004).
- [14] 山田圭佑、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 博士論文 (2005).
- [15] 彦野太樹夫 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 博士論文(2002).
- [16] 近藤成、明治大学理工学研究科修士論文(2001).

- [17] John R. Vig, J. Vac. Sci. Technol. A, 3(3), 1027(1985)
- [18] T. Hikono, Y. Uraoaka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. 42, L398(2003)
- [19] S. Yoshii, K. Yamada, N. Matsukawa and I. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 44(3) (2005) 1518.
- [20] T. Hikono, Y. Uraoaka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42, (2003) L.398.
- [21] D. Lawson, P. Artymuik, P. Yewdall, J. Smith, J. Livingstone, A. Treffry, A. Luzzago, S. Levi, P. Arosio, G. Cesareni, C. Thomas, W. Shaw and P. Harrison, Nature, 349 (1991) 541.
- [22] D. Lawson, A. Treffry, P. Artymuik, P. Harrison, S. Yewdall, A. Luzzago, G. Cesareni, S. Levi and P. Arosio, FEBS Lett., 254 (1989) 207.
- [23] S. Levi, B. Corsi, E. Rovida, A. Cozzi, P. Santambrogio, A. Albertini and P. Arosio, J. Biol. Chem., 269 (1994) 30334.
- [24] B. Xu and N. D. Chasteen, J. Biol. Chem., 266 (1992) 19965.
- [25] S. Sun and N.D. Chasteen, J. Biol. Chem., 267 (1992) 25160.
- [26] S. Mann, J. Bannister and R. Williams, J. Mol. Biol., 188 (1986) 225.
- [27] T. Pierre, K. Tran, J. Webb, D. Mercey, B. Heywood, N. Sparks, V. Wada, S. Mann and P. Pootrakul, Biol. Met., 4 (1991) 162.
- [28] K. Towe and W. Bradly, J. Colloid Interface Sci., 24 (1967) 384.
- [29] T. Pierre, S. Bell, D. P. Dicson, G. Moore, R. Willams, J. Webb and S. Mann, Biochim. Biophys. Acta., 870 (1986) 127.
- [30] T. Pierre, D. Dicson, J. Webb, K. Kim, D. Macey and S. Mann, Hyperfine Interactions, 29 (1986) 1427.
- [31] K. Taft, G. Papaefthymiou and S. Lippard, Science, 259 (1993) 1302
- [32] K. Hagen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 31 (1992) 1010.
- [33] V. Wada, S. Levi, P. Arosio, A. Treffry, P. Harrison and S. Mann,

J. Mol. Biol., 221 (1991) 1443.

[34] I. Macara, T. Hoy and P. Harrison, Biochem. J., 126 (1972) 151.

[35] S. Hilty, B. Webb, R. Frankel and G. Watt, J. Inorg. Biochem., 56 (1994) 173.

[36] G. Ford, P. Harrison, D. Rice, J. Smith, A. Treffry, J. White, J. Yariv, Phil. Trans. R. Soc. London., B304 (1984) 551.

[37] Kubo: J. Phys. Soc. Japan, 17 (1962) 975.

[38] K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda: Japanese J. Appl. Phys, 2 (1963) 702.

[39] T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya and R. Uyeda: Japanese J. Appl. Phys, 16 (1977) 705.

[40] Y. Fukano: Japanese J. Appl. Phys, 13 (1974) 1001.

[41] C. G. Granqvist and R.A. Buhrman: J. Appl. Phys., 47(1976)2200.

[42] C. G. Granqvist and R.A. Buhrman: Solid State Communications., 18(1976)123.

[43] C. G. Granqvist: J. Physique. Colloq., 38(1977)C2-147.

[44] Wilbur, P.J., "Surface Interactions Handout", Course: Broad Beam Ion Sources, Colorado State University, Fort Collins, CO, 2005.

[45] Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei, and E. C. Kan, IEEE Trans. Electron Device 49(9), 1614 (2002).

[46] R. K. Zheng, G. H. Wen, K. K. Fung, and X. X. Zhang, J. Appl. Phys. 95, 9, 5244 (2004).

[47] Y. S. Kwok, X. X. Zhang, B. Qin, and K. K. Fung, Appl. Phys. Lett. 77, 24, 3971 (2000).

[48] C. Prados, M. Multigner and A. Hernando, L. Appl. Phys, 85, 8, 6118 (1998).

[49] D. L. Peng, T. Hihara, K. Sumiyama, and H. Morikawa, J. Appl. Phys, 92, 6, 3075 (2002)

[50] 松村貴志、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 修士論文

(2007).

[51] T. Ando, N. Koder, E. Takai, D. Maruyama, K. Saito and A. Toda: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 98:12468-12472 (2001).

[52] T. Ando, N. Koder, E. Takai, D. Maruyama, K. Saito and A. Toda: Jap. J. Appl. Phys. 41:4851-4856 (2002).

[53] T. Ando, N. Koder, Y. Naito, T. Kinoshita, K. Furuta, and Y.Y. Toyoshima: ChemPhysChem 4:1196-1202 (2003).

[54] N. Koder, M. Sakashita, and T. Ando: (submitted to Rev. Sci. Instrum.).

[55] M. Kitazawa,, K. Shiotani, and A. Toda: Jpn. J. Appl. Phys. 42:4844-4847 (2003).

[56] N. Koder, H. Yamashita, and T. Ando: Rev. Sci. Instrum. 76:053708 (5pages) (2005).

[57] T. Ando, T. Uchihashi, N. Koder, A. Miyagi, R. Nakakita, H. Yamashita, and K. Matada: e-J. Surf. Sci. Nanotech. 3:384-392 (2005).

[58] T. Ando, T. Uchihashi, N. Koder, A. Miyagi, R. Nakakita, H. Yamashita, and M. Sakashita: Jpn. J. Appl. Phys. 45(3B):1897-1903 (2006).

[59] T. Uchihashi, N. Koder, H. Ito, H. Yamashita, and T. Ando: Jpn. J. Appl. Phys. 45(3B):1904-1908 (2006).

[60] K. Prabhakaran, K. Shafi, A. Ulman, P. Ajayan, Y. Homma and T. Ogino, Surf. Sci.Lett., 506 (2002) 250.

## 第5章 結論

### 5.1 本研究の総括

半導体を用いた電子デバイスでは、トップダウン方式による微細化技術の研究が精力的に進められている。この微細化が極限まで達したあと、その先の進むべき道は、まだ明らかではないが、有力な方向として、ナノスケールの分子を用いた分子スケールエレクトロニクスに期待が集まっている。電子素子の構成要素として有機分子系を見ると、サイズと構造がナノスケールで厳密に定義された部品であり、かつ、これまでのバンド構造を基本とした電子素子の枠組みを超える魅力的な機能を備えていることも確かである。分子スケールエレクトロニクスは、基礎から応用まで学問的に深く広がりがある魅力あるテーマであるが、分子の機能を引き出すには、分子を組織化することが必要である。

第1に、本研究ではボトムアップ方式による分子エレクトロニクスへの展開のため、電子物性やその構造をナノスケールレベルで制御することで、化学吸着単分子膜の基礎特性の検証を行った。さらに、ボトムアップ方式により作製した分子組織体をマクロスコピックなPt電極と結合するため、リソグラフィーなどのトップダウンテクノロジーとの融合を行った。また、表面や電極上における分子の構造や電子状態を知るために走査プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscopy) の技術を用いた。また分子そのものだけでなく、これら周辺技術まで含めた研究を展開した。

第2に、バイオ分子を基礎とした分子デバイスの構築や個々の分子の特性が現れる自己組織的構造形成機能に着目して、フェリチンタンパク質超分子を用いた分子デバイスの構築を行った。現在、自己組織化による2次元配列、少数分子の電子物性探索、SPMによる計測手法の開発など、自己組織化型分子デバイスに必要となる各要素の研究を進めた。これらを統合してデバイスプロトタイプを作製し、電子機能を発現させることを目標とした。

本論文は原子・分子デバイス構築に向けた微細構造の作製とナノスケール特

性評価を目的として、化学吸着単分子膜の作製と性能評価、フェリチンたんぱく質超分子の作製と性能評価に関する研究成果をまとめたものである。以下に本研究によって得られた成果を総括する。

#### 全体の結論

SPM 等の評価装置を用いて、以下の評価を行った。

- ・透明配線材料(化学吸着単分子膜)

低抵抗特性を示した。

使用したプロセスは、電界酸化重合である。

- ・メモリー用ナノ微粒子(フェリチンに内包されたコア)

ナノ微粒子を室温で金属化した。

使用したプロセスは、還元を目的としたイオンスパッタである。

特に第3章では、化学吸着単分子膜についての開発を行った。結論は、以下の通りである。

1. ピロール単分子膜は、基板に強固に固定吸着（耐電解酸化重合法に適合）することがわかった。
2. SPM を用いて、単分子膜表面に存在する導電パスの可視化を行った。
3. 単分子膜表面（横）方向である Pt 電極間の高導電度を実証した。
4. 導電度の温度可変測定結果から、分子鎖内電導（熱励起ホッピング電導）を確認した。
5. 単分子膜1分子の長さを変えることで $\pi$ 電子共役結合の改善を行った。

分子エレクトロニクスにおける能動素子として、ピロール物質は大きな期待を集めている。ピロール単分子膜が固体表面上に吸着したとき、どのようなコンホメーションをとるのか、またどのような導電率を持つ経路が作製されるのかを SPM を用いて探索を行った。

本研究は、これらの条件をプログラムした分子を設計・合成し、分子ワイヤの電気伝導性を評価した。機能分子部位、鎖分子部位、反応分子部位として、機能性分子部位はピロリル基を用いた。合成した分子をガラス基板上に展開し



SPM で観察したところ、分子軌道計算で予測される分子長 (2~4 nm) 程度であった。

ピロリル基を持つピロール単分子膜は、電子的に優れた機能を持つが、デバイスとして利用するには、外部との接続をうまく行う必要がある。単分子の先端に具備された五員環が電子移動を担う部分であり、そのまわりの絶縁層の構造がすでに分子設計で決まっているため、よく定義された単分子機能素子としての動作が期待された。単分子膜の中でも CAMs (化学吸着単分子膜) に特化し、膜厚 2~4 nm の単分子膜をガラス基板上に成膜する手法の開発および膜の評価を行った。その結果、微細加工された電極・導電性機能を持たせた SPM 手法・平面型電解酸化重合の各方法を採用したことで、単分子膜の五員環部分(約 0.4 nm)の電子物性を計測することに成功した。単分子膜の種類に、ピロール分子を用い、電解酸化重合を行った単分子膜表面に流れる導電率において、無機材料である金属と同等の高導電特性を世界で始めて得ることに成功した。特に流れる膜の表面に電子が伝導するためのパスを発見し、導電パスの可視化にも成功した。この導電評価には、SPM の中でも導電性 AFM を用い、さらにカンチレバーに金属を成膜した導電性カンチレバーを用いている。

分子ワイヤの電気伝導についてであるが、分子ワイヤは $\pi$ 電子共役系であり、電極から単分子間において $\pi$ 電子系を接続する分子を持った。さらに、分子の直線性を保持し、分子間で $\pi$ 電子が相互作用して膜厚方向には多数の伝導パスが出来ないようにするため、五員環の下位部分が絶縁体で被覆されるように設計した。

SPM を用いて分子の表面方向の導電性測定を行ったところ、室温では 1 mV で 200 nA 程度の電流値が得られた。次に分子の I-V 特性の温度依存性を真空中で測定したところ、エステル基を導入した分子においては、温度の低下に伴って電流値がわずかに増加する金属特性の傾向が見られた。これは、フィブリル間伝導・分子鎖間伝導・ホッピング伝導が抑えられることで分子鎖内伝導が支配的になったことが考えられる。今後、分子ワイヤの伝導機構の詳細を調

べていくとともに、新しい分子ワイヤの創製と分子電界効果トランジスタの開発を行っていききたい。

さらに第4章ではフェリチンたんぱく質超分子の作製を行った。結論は、以下の通りである。

1. フェリチンを基板に2次元配列する工程・タンパク質除去工程を確立した。
2. イオンスパッタによる室温レベルでの還元( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア $\rightarrow$ Fe コア)に成功した。
3. SPM を用いた Fe 内の電子の引き抜き・閉じ込め効果を実証(可視化)した。
4. 高速 AFM を用いたフェリチンの2次元結晶化への吸着過程を確認した。

ここで扱ったフェリチン分子(直径12nm)の中でもFe粒子をシリコン基板に塗布・成膜するための最適条件を見出した。また、フェリチンが持つタンパク質を  $\text{UV}/\text{O}_3$  を用いて除去することで、Fe 粒子を基板上に配列させることについて議論した。また、実デバイスへの応用を考慮し、真空・室温環境において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアの絶縁膜上での還元を光電子分光装置(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)内で行った際、低エネルギーアルゴン照射を行って得た還元前後の構造変化について議論した。さらに、フェリチン粒子(Fe コア、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コア)の電位特性評価についてのSPMを用いた検討も行った。

本研究の目的の実現に向けて、特にデバイス構造には不要となるタンパク質部分の選択的除去をUVオゾン処理によって行い、タンパク質特有の結合の除去を確認し、さらに基板上に残留するタンパク質由来元素の有無を評価した結果について記述した。フェリチンコアをナノドットとして利用するため、フェリチンのタンパク質部分が不要であった。また半導体プロセスにおいて有機物は不純物の代表として古くから知られており、電子デバイスに様々な点で致命的な影響をおよぼす。したがってシリコン基板上のフェリチン2次元配列を乱すことなくタンパク質のみを選択的に除去することが重要な課題となる。タンパク質の選択的除去のため、UVオゾン処理装置を用いた実験を行い、XPSを用いて評価した。その結果、UVオゾン処理が、非常に有効な手段であることを見出した。フェリチンコアの基板上残留元素の分析においてもXPSを用いて評価し

た。

不活性ガスのイオン照射法を用いて、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアの Fe への還元にも成功した。デバイスはいうまでもなく絶縁体基板上に形成される。ナノデバイスでは、絶縁体上に配置されたナノ構造の電氣的ポテンシャルが重要であるが、絶縁体(トンネル酸化膜)上でも、ポテンシャル測定が可能であることを明らかにした。

SEM による評価においては、UV オゾン処理によるフェリチンの配列に顕著な乱れ(凝集など)が生じないことが明らかとなった。また、UV オゾン処理によってタンパク質の選択的除去が進行したことで、像のコントラストが明瞭になることが判明した。

XPS による評価においては、O 1s ピークおよび C 1s ピークは UV オゾン処理時間の増加とともに減少した。1.5 分までの処理では基板のみを測定したそれぞれのピーク強度と同等の強度まで減少した。また Si 2p ピークにおいては、処理時間の増加とともに強度も増加することが確認された。これらは 115 °C で 45 分以上の UV オゾン処理によって、タンパク質の選択的除去が十分可能であることを強く示唆するものであった。

さらに SPM の一種である KPFM(Kelvin Probe Force Microscopy)による評価については、金属酸化物であるフェリチンを基板表面に配列させたデバイスを作製して、KPFM でフェリチン試料の表面電位を測定することで、従来の測定方法では不可能であった局所的な電子物性評価を行い、還元前と還元後のフェリチンが存在する一平面上での界面の電子状態の知見を得ることに成功した。

低エネルギーイオンを照射された  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のような金属酸化物は、純金属 Fe に還元されることは上記で述べた。この  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアと Fe コアとの電位差は最大で 140 mV 程度であることがわかった。本研究での KPFM 測定から、還元された Fe コアの電位は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  コアの電位に比べると、極めて大きいことから異種コア材料の可視化を実証した。このように、高温プロセスを用いることなくコアの還元成功したことで、低温工程が必須である有機系デバイスにフェリチンを用いることができる可能性を示唆した。

また、KPFM を用いることで、Fe コアが有する電荷保持能力を評価し、メモリデバイスへの可能性を検討した。Fe コアに関する全ての実験、考察に関して、信頼性の高い検証を行うことができた。Fe コアを堆積した基板に電圧を印加した状態でタッピング走査による Fe コアへの電荷の注入が確認された。電荷の注入は、高密度に配置された複数の Fe コアに対して行われていると考えられ、電位像に表れた電位変化は、複数コアへの電荷注入を示唆する結果を示した。これは広範囲にわたって還元処理が一樣(均一)に行われていることも示している。バンドダイアグラムを用いた考察からわかるように、基板側に負の電圧を印加した場合、基板側から Fe コアに負の電荷(電子)が注入され、正の電圧を印加した場合には、基板側から Fe コアに正の電荷が注入(電子の引き抜き)されたと考えられる。

高速 AFM では、対象試料をフェリチンとし、また用いた基板をシリコン基板・マイカ基板とした。シリコン基板を用いた場合、高濃度～低濃度まで実験を行うと濃度に応じたフェリチンの個数を TV レートの走査速度で観察することに成功した。またフェリチンの 2 層目に堆積したフェリチンは、ひじょうに不安定であった。その後、2 層目で不安定に存在しているフェリチンは、基板が未だ露出している領域に移動することで、結果的にフェリチン全体が 1 層のみで構成され 2 次元配列する様子を世界で初めてリアルタイムで確認した。

一方、マイカ基板を用いた場合、すべての濃度においてフェリチンが基板と反発する現象が見られた。これはマイカ表面が負に帯電しているため、負電荷を持つフェリチンはマイカに吸着しないことが考えられる。

このように高速 AFM による機能動態の直接観察により、一般の AFM では観察できなかった現象が理解できる可能性が十分にあると思われる。また、分子メカニズム解明に向けた研究者の発想が大きく変化することもあると考えられる。以上のことから、今後、高速 AFM はナノデバイスの科学に革新をもたらすと考えられる。

## 謝辞

本論文は、著者が2004年から2013年の10年間で行った研究成果をまとめたものである。本論文をまとめるに当たり、東京大学大学院 理学系研究科 長谷川修司教授におかれましては、紹介教官として多大なご指導を頂きました。また、貴重なご助言ならびにご示唆を頂きました。ここに心から感謝致します。

また、本論文をまとめるに当たり、有意義な御指導ならびにご助言を多数賜りました東京大学 物性研究所 松田巖先生、長谷川幸雄先生、吉信淳先生、東京大学理学系研究科・理学部 常行真司先生、谷口耕治先生に心から深く感謝申し上げます。

本論文の作成にあたって、化学吸着単分子膜に関する第3章全般にわたり、熱心なご指導ならびに助言を賜りました香川大学大学院工学研究科 材料創造工学専攻 教授・小川一文先生に心から深く感謝申し上げます。小川先生には神戸市立工業高等専門学校(以下、神戸高専)に在籍時代から様々なご指導を頂き、また研究の最先端を極めることの大切さを教えて頂きました。本当に有難うございました。

さらにたんぱく質超微粒子に関する第4章全般をまとめるにあたり、たいへん熱心で常に有意義なご指導を頂きました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 情報機能素子科学研究室 教授・浦岡行治先生に心から深く感謝申し上げます。神戸高専在籍時代の研究費に恵まれなかったころから、研究全般にわたってご支援頂きました。また私の教育者としての基礎を作って頂きました。本当に有難うございました。

そして第4章の研究を遂行するにあたり、常にサンプルを提供してくださったパナソニック株式会社の山下一郎博士(現 奈良先端科学技術大学院大学 物

質創成科学研究科 メゾスコピック物質科学講座 教授)に心より感謝申し上げます。神戸高専在籍当時からお互いの基礎研究に対する熱い思いを語ったことを今でも懐かしく思います。様々な知見をご教授頂きましたことにも合わせて深くお礼申し上げます。

本研究を実験する機会を与えてくださった神戸高専 黒田勝彦前校長に深く感謝致します。また、この研究の発表を許可され、多大なるご支援を賜った神戸高専 電気工学科 学科長(当時) 松田忠重教授に深く感謝致します。さらに、神戸高専 電気工学科 尼子邦之教授におかれましては、いつも陰から研究を支えてくださいました。本研究の成果は、尼子先生のサポートをしてくださった賜物であると深く感謝しております。

さらに神戸高専勤務時代からお世話になりました兵庫県立工業技術センター 材料・分析技術部部長 吉岡秀樹博士には光電子分光装置(XPS)、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)の測定から結果の解釈・有意義なアドバイスに至るまで大変お世話になりました。本当にありがとうございました。

また、京都大学大学院 工学研究科 教授 松重和美先生(現 四国大学学長)には本論文をまとめるに当たり、多大な協力を頂きました。さらに京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 電子物性工学講座 准教授 山田啓文先生からは、貴重なご助言ならびに本研究に関するご示唆を頂きました。ここに、改めて心から感謝致します。

本研究の遂行にあたり、熱心なご指導とご鞭撻を頂きました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 微細素子科学研究室の冬木隆教授深く感謝致します。神戸高専勤務時代より、バイオナノ棟の使用許可を頂き、大変有意義な研究生活を送れたことに心より感謝申し上げます。

松下電器産業株式会社(現パナソニック株式会社)主任技師 中川徹博士には単分子膜製膜に関する手ほどきから様々な議論や知見を頂きました。根気よく、そして多大なるご指導を賜りましたこと、本当に深く御礼申し上げます。

シャープ株式会社研究開発本部の大竹忠博士には化学吸着単分子膜の分析方法についてご指導賜りました。製膜方法やFTIRによる分析に関して多くをご教授頂きました。深く御礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 教授 杉村博之先生には自己組織化による薄膜材料の創製に関する議論に付き合ってくださいました。さらに多大な激励を賜りました。また同大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 助教 一井崇先生には、表面・界面分析の議論にご参加くださり、多くの知見を頂きました。両人の研究に対する熱い思いに重ねて熱く御礼申し上げます。

大阪大学 工学研究科 精密科学 応用物理学専攻 助教 赤井恵先生に心から感謝致します。有機デバイスや分子エレクトロニクスの基礎について、有益なご助言をしてくださいました。ここに深く感謝致します。

最後に、研究の遂行と本論文の執筆に際して様々な面で支えてくれた妻 恵、息子の優矢・将貴に心から感謝します。

## 本研究に関する研究業績 本研究の発表論文目録(すべて査読あり)

[1] k. Ogawa, N. Mino, S.-I. Yamamoto, “Formation of electric paths in a chemically adsorbed monomolecular layer containing pyrrolyl groups”, Thin Solid Films 468, 2004, 240-243.

[2] S.-I. Yamamoto, and K. Ogawa, “Conductivity measurements of PNN molecules incorporated into chemically adsorbed monolayer by conducting probe technique in AFM”, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.45, No. 3B, 2006, pp. 2026-2032.

[3] S.-I. Yamamoto, and K. Ogawa, “The electrical conduction of conjugated molecular CAMs studied by a conductive atomic force microscopy”, Surface Science, Vol.600, No. 18, 2006 pp.4294-4300.

[4] S.-I. Yamamoto, and k. Ogawa, “Fabrication of Electrically Conductive Chemically adsorbed monomolecular layer with polypyrrolyl groups”, Solid State Devices and Materials, 2006, 796-799.

[5] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, “Compositional Charges Induced by Ion Bombardment in Ferritin nanoparticles”, Journal of Physics: 61, 2007, 1276-1281.

[6] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda and I. Yamashita, “Surface Potential Difference of Biomineralized Inorganic Nanodot by KFM”, Japanese Journal of Applied Physics vol. 46, No. 8B, 2007, pp. 5647-5651.

[7] S.-I. Yamamoto, and K. Ogawa, “Molecular self-assembly of conducting polymer by



conducting probe technique in atomic force microscope”, Journal of Physics: 61, 2007, 1282-1287.

[8] S.-I. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, “Electrical Characteristics of ferritin cores Investigated by Kelvin Probe Force Microscopy”, Journal of Physics 100, 2008, 52004-52007.

[9] S.-I. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda and I. Yamashita, “Surface Potential Evaluations of Ferritin Nanodots by Kelvin Force Microscopy”, Journal of Scann Probe Microsc. Vol. 3, 2008, 1-6.

[10] S.-I. Yamamoto, K. Ogawa, “Surface Modification through the Thiophen Molecules of Chemically Adsorbed Monolayer”, Japanese Journal of Applied Physics vol. 47, No. 7, 2008, pp. 6142-6145.

[11] S.-I. Yamamoto, and K. Ogawa, “Scanning Conductive Probe Microscopy of Thiophen Molecules incorporated into Chemically Adsorbed Monolayer”, Journal of Physics 100, 2008, 12030-12033.

[12] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda and I. Yamashita, “Compositional Changes in Co-Ferritin nanoparticles Induced by Ion Bombardment as Determined by Kelvin Probe Force Microscopy in High Vacuum”, Japanese Journal of Applied Physics vol. 47, No. 7, 2008, 6160-6163.

[13] S.-I. Yamamoto, “Electric Properties of the Co-nanodots using Kelvin Probe Force Microscopy”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1094-DD08-01 2008.

- [14] S.-I. Yamamoto and K. Ogawa, "Surface Polymerization of the Thiophen Molecules in Chemically Adsorbed Monolayer", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1091-AA07-41, 2008.
- [15] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, "Surface Investigations of Self-Organized Co-Ferritin Nano-Dots by Atomic Force Microscopy", accepted to Journal of Physics in 2008.
- [16] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka and S. Hasegawa, "Effect of Outgassing Characteristics of Magnesium Oxide Films by Metallo-Organic Decomposition-MOD with KPFM", Trans. MRS-Japan, vol.35 No.2, 2010, 385-389.
- [17] S.-I. Yamamoto, Y. Uraoka, I. Yamashita and S. Hasegawa, "Dynamic Evaluation of Processive Movement by Individual Supramolecular Ferritin using High-Speed AFM", Transactions of Materials Research Society of Japan, 35[4], 2010, 987-992.
- [18] S.-I. Yamamoto, T. Okada, Y. Uraoka, I. Yamashita and S. Hasegawa, "Static and Dynamic Observation of Supramolecular Protein, Ferritin, Using High-Speed Atomic Force Microscope", Journal of Applied Physics, vol 109, 2011, 034901-1~5.
- [19] Kazufumi Ogawa, Norihisa Mino, S.-I. Yamamoto, and Tadashi Ohtake, "Formation of a Molecular Wire using the Chemically Adsorbed Monomolecular Layer Having Pyrrolyl Groups", Journal of Nanotechnology, Volume 2011, Article ID 560830, 2011, 8 pages.
- [20] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Nakajima and S. Hasegawa, "Surface Potential of Magnesium Oxide Thin Films Prepared by Metal Organic Decomposition MOD",

## 国際会議発表目録

[1] S.-I. Yamamoto, k. Ogawa, and N. Mino, “Electrical Conductance of polypyrrolyl groups in a chemically adsorbed monolayers in the lateral direction using a conductive AFM technique”, The12th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (2004).

[2] S.-I. Yamamoto, and k. Ogawa, “Electrical Conduction of Conjugated Molecular CAMs Studied by Conductive Atomic Force Microscopy”, 23rd European Conference on Surface Science (ECOSS-23).

[3] S.-I. Yamamoto, and k. Ogawa, “Fabrication of Electrically conductive Chemically adsorbed monomolecular layer with polypyrrolyl groups”, 2005 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2005).

[4] S.-I. Yamamoto, and k. Ogawa, “Conductivity Measurements of PNN Molecules Incorporated into Chemically adsorbed Monolayer by Conducting Probe technique in AFM”, STM’05/ICSPM13.

[5] Hitoshi Hasenaka, S.-I. Yamamoto, Hiroya Kirimura, Takashi Matsumura, Atsushi Miura, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Mitsuhiro Okuda, Kazuaki Nishio, and Ichiro Yamashita, “The Nano-particle Arrangements of Metal Studied by Scanning Probe microscopy”, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4).

[6] S.-I. Yamamoto, Hitoshi Hasenaka, Hirofumi Yamada, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Mitsuhiro Okuda, Kazuaki Nishio, and Ichiro Yamashita, “Surface Investigations of Self-Organized Metal Nano-particle on SiO<sub>2</sub> Substrate with a Kelvin Probe Force Microscope”, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4).

[7] S.-I. Yamamoto, Kazufumi Ogawa, “Nanostructure Formation of Electrical Paths in a Conjugated Chemically adsorbed Molecular by Conductive Atomic Force Microscopy”, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4)

[8] S.-I. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, “Potential Imaging of ferritin with Fe nano-particles by Kelvin Probe Force Microscope”, 9<sup>th</sup> International Conference on Non-Contact atomic Force Microscopy.

[9] S.-I. Yamamoto, and K. Ogawa, “Scanning Conductive Probe Microscopy of Pyrrole Molecules Incorporated into Chemically Adsorbed Monolayer”, 9th International Conference on Non-Contact atomic Force Microscopy.

[10] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, “Contact Potential difference of Biomineralized Inorganic nanodot by KFM”, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T:NANO09/STM06).

[11] S.-I. Yamamoto and K. Ogawa, “Molecular Self Assembly of Conducting polymer”, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T:NANO09/STM06).

[12] S.-I. Yamamoto, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, I. Yamashita, “Surface Potential

difference of Biomaterialized Inorganic nanodot by KFM”, The14th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM14).

[13] S.-I. Yamamoto and K. Ogawa, “Scanning Conductive Probe Microscopy of Thiophen Molecules incorporated into Chemically Adsorbed Monolayer”, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T:NANO09/STM07).

[14] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, “Electrical Characteristics of ferritin cores Investigated by Kelvin Probe Force Microscopy”, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T:NANO09/STM07).

[15] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, “Compositional Charges Induced by Ion Bombardment in Co-Ferritin nanoparticles by Kelvin Force Microscopy in High Vacuum”, 10<sup>th</sup> International NC AFM Conference.

[16] S.-I. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, “XPS and KPFM studies of ferritin cores reduced by low-energy ion beam Irradiation”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures.

[17] S.-I. Yamamoto and K. Ogawa, “Lateral Conduction for Thiophen Molecules Incorporated into Chemically Adsorbed Monolayer”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures.

[18] S.-I. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, “Evaluation of electric properties of the bio- nano-particles using KPFM

and XPS”, The 15 the International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM14).

[19] S.-I. Yamamoto, K. Ogawa, “Surface Modification through the Thiophen Molecules of Chemically Adsorbed Monolayer”, The 15 the International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM14).

[20] S.-I. Yamamoto, K. Ogawa, “Surface Polymerization of the Thiophen Molecules in Chemically Adsorbed Monolayer”, Materials Research Society 2008 Spring meeting Symposium AA.

[21] S.-I. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, “Electric Properties of the Co-nanodots using Kelvin Probe Force Microscopy”, Materials Research Society 2008 Spring meeting Symposium DD.

[22] S.-I. Yamamoto and K. Ogawa, “Scanning Conductive Probe Microscopy of Thiophen Molecules incorporated into Chemically Adsorbed Monolayer”, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T : NANO09/STM07) 2007.

[23] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, “Electrical Characteristics of ferritin cores Investigated by Kelvin Probe Force Microscopy”, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T : NANO09/STM07) 2007.

[24] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, “Compositional Charges Induced by Ion Bombardment in Co-Ferritin nanoparticles by Kelvin Force Microscopy in High Vacuum”, 10th International NC-AFM Conference,

2007.

[25] S.-I. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, "XPS and KPFM studies of ferritin cores reduced by low-energy ion beam Irradiation", 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2007.

[26] S.-I. Yamamoto and K. Ogawa, "Lateral Conduction for Thiophen Molecules Incorporated into Chemically Adsorbed Monolayer", 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2007.

[27] S.-I. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, "Evaluation of electric properties of the bio- nano-particles using KPFM and XPS", The 15th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM15), 2007.

[28] S.-I. Yamamoto, K. Ogawa, "Surface Modification through the Thiophen Molecules of Chemically Adsorbed Monolayer", The 15th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM15) 2007.

[29] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki and I. Yamashita, "Microscopic Observations of Local Surface potential- dependent Oxidation of Ferritin Nanodots", International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T2008).

[30] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, "Local Surface Potential Measurements of Co-Ferritin Nanodot by Kelvin Probe Force microscopy", 11th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy:

NCAFM-2008 Madrid 2008.

[31] S.-I. Yamamoto, H. Yamada, “Nano-scope Evaluation of Metals Diffused into the Surface Layer”, 214th Meeting of The Electrochemical Society, and 2008 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Honolulu, Hawaii in 2008.

[32] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita, “Nanometer Modifications of Ferritin Nanodots by Atomic Force Microscopy”, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, November 9-13, 2008.

[33] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, and Y. Uraoka “KPFM Studies of Fe-ferritin Dots Reduced by Low-Energy Ion Beam Bombardment” MRS Fall Meeting in Boston, MA 2008.

[34] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, and Y. Uraoka “Observation of MgO Surfaces using KPFM under UV Irradiation”, The 16 the International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM16) in 2008.

[35] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka and I. Yamashita, “Dynamic Observation of Supramolecular Protein, Ferritin, Using Fast-Scanning Atomic Force Microscope”, The 17 the International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM17) in 2009.

[36] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Uraoka and I. Yamashita, “Dynamic Observation of Supramolecular Protein, Ferritin, Using Fast-Scanning Atomic Force Microscope”, European Conference on Surface Science, ECOSS27, 29 August - 3 September 2010, Groningen, Netherlands.



[37] S.-I. Yamamoto, T. Okada, Y. Uraoka and I. Yamashita, “Dynamic Evaluation of Supermolecular, Ferritin, using High-Speed AFM”, The 18 the International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM18) in 2010.

[38] S.-I. Yamamoto, H. Yoshioka, Y. Nakajima and S. Hasegawa, “Surface Potential of Magnesium Oxide Thin Films prepared by Metal Organic Decomposition MOD”, 20th MRS-J Academic Symposium, December 20-22, 2010, Yokohama, Japan.

[39] S.-I. Yamamoto, Y. Uraoka, I. Yamashita and S. Hasegawa, “Direct Observation of Supermolecular, Ferritin, Behavior on a Silicon Surface using High-Speed Atomic Force Microscopy”, European Conference on Surface Science, ECOS28, 28 August - 2 September 2011, Wroclaw, Polands.

[40] S.-I. Yamamoto, Kazufumi Ogawa, “Polymerization of Monomolecular Layer Containing Pyrrolyl Groups by a Chemical Adsorbed Technique”, The 19 the International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (ICSPM19) on December 19th- 21th, 2011, Toyako, Hokkaido in Japan.

[41] S.-I. Yamamoto, Y. Uraoka, and I. Yamashita, “High Resolution Imaging of Supermolecular, Ferritin, by High-Speed Atomic Force Microscopy”, 2012 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICN+T2012) - July 23-27, 2012, Paris Sorbonne.

[42] S.-I. Yamamoto, and Kazufumi Ogawa, “Polymerization of Monomolecular Layer Containing Pyrrolyl Groups by Chemical Adsorption”, 2012 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICN+T2012) - July 23-27, 2012, Paris Sorbonne.

## 国内講演会発表目録

[1] 山本伸一、小川一文、浦岡行治、冬木隆

“AFM を用いた導電性有機薄膜表面の電気伝導特性”，

第 47 回応用物理学関係連合講演会 05.03.28-03.31.

[2] 山本伸一、吉岡 秀樹、三浦 篤志、浦岡 行治、冬木 隆、奥田 充宏、山下 一郎、

“イオン照射によるフェリチンコアの低温還元反応とその特性評価”，

第 53 回応用物理学関係連合講演会 06.03.27-03.30.

[3] 長谷中仁志、浦岡行治、冬木隆、奥田充宏、山下一郎、山本伸一、

“AFM を用いたフェリチン粒子の観察および局所領域の加工”，

第 26 回表面科学講演大会 2006.11.06.

[4] 山本伸一、山田 啓文、小林 圭、吉岡 秀樹、浦岡 行治、冬木 隆、奥田 充宏、

山下 一郎、

“低温還元したフェリチンコアのケルビンプローブ原子間力顕微鏡による電位特性評価”，

第 54 回応用物理学関係連合講演会 07.03.27-03.30.

[5] 山本伸一、小川一文、浦岡 行治、冬木 隆、

“導電性単分子膜の面内方向電気特性の評価”，

第 55 回応用物理学関係連合講演会 08.03.27-03.30.

[6] 山本伸一、山田啓文、松重和美、長谷川修司、

“還元したフェリチンコアの表面磁気光学カー効果測定”，

第 70 回応用物理学会学術講演会 09.09.08-09.11.

[7] 山本 伸一、吉岡 秀樹、中島 嘉之、長谷川 修司、

“MOD 法を用いた MgO 薄膜の表面ポテンシャル評価”,

第 56 回応用物理学関係連合講演会 10.03.17-03.20.

[8] 山本伸一、吉岡 秀樹, 浦岡 行治, 山下 一郎、長谷川 修司

“高速 AFM を用いたフェリチンたんぱく質超分子の直接観察 I”,

第 56 回応用物理学関係連合講演会 10.03.17-03.20

[9] 小寺立岐、山本伸一、富崎欣也 “ペプチドを鋳型とするバイオミネラリゼーション(1).

バイオシリカ合成を指向したペプチドナノ集合体の作製(2-G5-30)”,

日本化学会第90春季年会、2010/03/26-03/29、近畿大学.

[10] 内藤英貴、山本伸一、富崎欣也

“ペプチドを鋳型とするバイオミネラリゼーション(2). ペプチドによる炭酸カルシウムの結晶成長制御(2-G5-31)”

日本化学会第 90 春季年会, 2010/03/26-03/29、近畿大学.

[11] 板倉聡之, 山本宏輝, 大竹忠, 小川一文, 山本伸一

“SiO<sub>2</sub> 薄膜上に成膜した化学吸着単分子膜(CAM)の評価”,

第 71 回応用物理学会学術講演会 10.09.14-09.17.

[12] 黒澤 貴大, 今井 崇人, 山本 伸一, 富崎 欣也

“ペプチドを用いたカーボンナノチューブ上へのフェリチンの配列”

第 91 春季年会日本化学会 平成 23 年 3 月 26 日(土)~29 日(火).

[13] 板倉 聡之, 浦岡 行治, 山下 一郎, 山本 伸一

“化学吸着単分子膜(CAM)を用いたフェリチン粒子の二次元結晶化”,

第 58 回応用物理学関係連合講演会 11.03.24-03.27 神奈川.

[14] 板倉 聡之、山田 啓文、浦岡 行治、山下 一郎、山本 伸一

“Ti 電極上コバルトナノ粒子の位置選択性制御”

電子情報通信学会 研究会 シリコン材料・デバイス研究会 (SDM) シリコン関連材料の作製  
と評価 2011 年 12 月 16 日(金).

[15] 板倉 聡之、山田 啓文、浦岡 行治、山下 一郎、山本 伸一

“Ti 電極上に配置したコバルトナノ微粒子の固体表面吸着” ,

第 59 回応用物理学関係連合講演会 12.03.15-03.18 早稲田.

[16] 板倉聡之, 浦岡行治, 山下一郎, 山本 伸一

“超機能性微粒子を用いたナノ領域の電気特性” ,

第 60 回応用物理学会春期学術講演会 神奈川工科大学 2013.3.27-30.