

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、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。

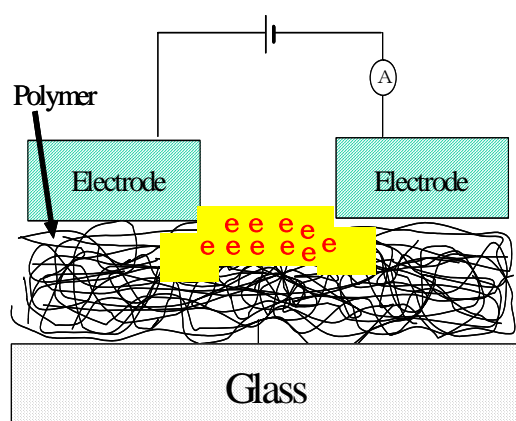


図1 ポリマーを用いた電子デバイス構造

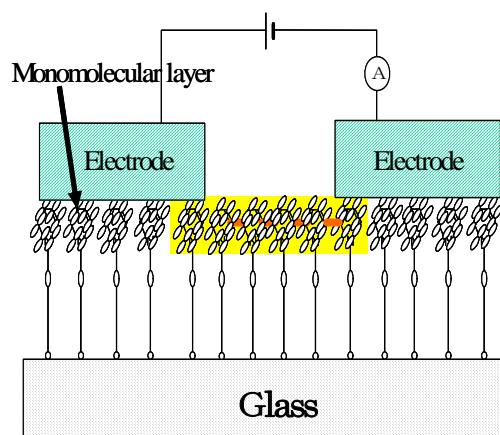


図2 単分子膜を用いた電子デバイス構造

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。外殻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。

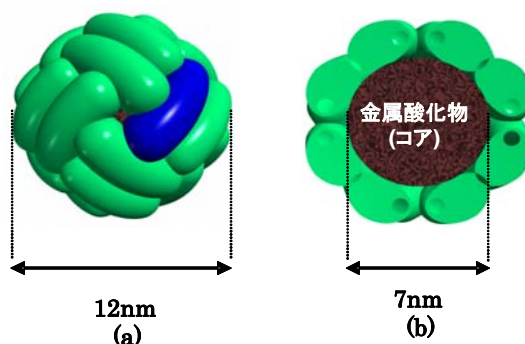


図3 フェリチン分子の構造

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 をシリコン基板上に塗布・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 UV/O₃ (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。