

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

博士論文（要約）

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 π 電子を骨格とした炭素系であり、導電性は π 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導電性(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導電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 π 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、 π 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、導電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(バイオミネラリゼーション)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 with a skeleton formed by conjugated π -electrons, and their conductivity is induced by the transfer of these π -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 primary purpose of this study is to examine highly conductive materials with conjugated π 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 π 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 while directly observing the samples at the nanoscale. In particular, the direct 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 proportion of atoms exposed to the surface becomes a significant factor. Namely, surface atoms affect the

properties of all the nanoparticles. However, nanoparticles tend to agglutinate owing to their high surface energy and are difficult to disperse.

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 inside the shell. 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 a 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 a low 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.

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 Fe ₂ 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 コアの大气暴露	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