

論文内容の要旨

博士論文題目 バイオナノプロセスを用いたナノドット作製と
電子デバイスへの応用

氏 名 彦野 太樹夫

(論文内容の要旨)

本研究は“バイオテクノロジー”と“従来の半導体プロセス技術”を融合した新しい半導体加工プロセスを提案するものである。

本研究では、フェリチンと呼ばれる直径 12nm の球殻状タンパクを用いた。このタンパクには直径 7nm のコアとして無機材料（金属や半導体）を内包することができる。本研究では自然界に存在するフェリチンではなく、遺伝子工学的に精製したリコンビナントフェリチンを用い、自己集合能の制御性向上を目指した。鉄酸化物コアをナノドットとする浮遊ゲート(Floating Gate)型 MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)を作製し、その電気特性の評価を行った。

合成ポリペプチド膜法と直接吸着法を用いてタンパク質溶液濃度や溶媒の pH、乾燥法の違いなどによる吸着濃度の依存性を検討し、最適条件を見出すとともにそのメカニズムについても考察した。その結果、合成ポリペプチド膜法ではマグネシウムイオンを混入することで良質な 2 次元結晶が形成され得ることを確認した。直接吸着法においてはフェリチン溶液の溶媒 pH が 5.8 付近で最適であることがわかった。この結果から、長距離では基板とタンパク質ネットチャージ間の静電相互作用が支配的となり、近距離では分子間力などによる引力が支配的となって吸着に影響することが明らかになった。

基板上 2 次元配列状態のフェリチンにおいてはオゾンの強い酸化力とそれをさらに促す UV 光照射処理を併用することで、外殻タンパクを低温で酸化分解し、有効に除去できることを、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)による解析で明らかにした。

粉末状フェリチンコアにおいては、700℃での窒素雰囲気中熱処理によって FeO への還元効果が観測されたが、これはフェリチンコアの崩壊温度より高くバイオナノプロセスとしては課題が残った。そこで水素雰囲気中での熱処理を試み、350℃という低温条件で純鉄への還元を可能にした。一方、基板上 2 次元配列状態のフェリチンコアにおいては本手法を用いても大気曝露による再酸化が問題となった。プラズマ CVD(Chemical Vapor Deposition)法を用いることで 200℃以上でのアンモニアプラズマ処理および再酸化防止膜(本研究では SiN 膜)堆積の非大気曝露連続工程処理によって、コアの還元と安定化に成功した。さらに半導体プロセスにおいて一般的な絶縁膜である SiO₂ 膜に埋め込まれたフェ

リチンコアにおいてもその後の 400℃以上の水素雰囲気中熱処理によって還元されることを明らかにした。

MOS 構造を試作し、導電性鉄酸化物コアをゲート酸化膜中に埋め込んだ。この試料の高周波 C-V 測定を行ったところヒステリシスが得られた。これは導電性コアに電子が充放電されキャパシタのフラットバンド電圧がシフトしたことを示唆しているものと考えられる。

MOS 構造を基幹にもつ FG 型 MOSFET を試作しその電気的特性を評価した。入力特性には、ゲート電圧に対するヒステリシスが観測され、明確なメモリ効果が示された。電荷保持特性を測定することによりメモリーデバイスへの応用を議論した。

本研究はバイオナノプロセスが今後の半導体デバイス作製プロセスの新しい展開に導くものである。

(論文審査結果の要旨)

本論文は“バイオナノテクノロジー”と“従来の半導体プロセス技術”を融合することで新しい半導体加工プロセス“バイオナノプロセス”について研究したものである。フェリチンと呼ばれる直径 12nm の球殻状タンパクを用いて、鉄酸化物コアをナノドットとする浮遊ゲート型 MOSFET を基本的な電子デバイスとして選び、その電気特性の評価を行うことにより、本技術の有効性を示した。具体的な方法として、シリコン酸化膜基板上へのフェリチン吸着、フェリチンのタンパク質除去、フェリチンコアの還元、メモリコアの評価を経て、浮遊ゲート型 MOSFET の試作と評価を行った。

合成ポリペプチド膜法および直接吸着法を用いてシリコン酸化膜基板へのフェリチン吸着を行った。タンパク質溶液濃度や溶媒の pH、乾燥法の違いについて詳細に調べ、吸着メカニズムを明らかにし、最適条件を見出した。その結果、良質な 2 次元配列膜及び高密度フェリチン吸着試料を作製することに成功した。

次に基板上に吸着したフェリチンのタンパク質除去について検討した。オゾン処理に加え UV 光照射処理を行い、FT-IR、XPS および HR-SEM により評価した。その結果、タンパク質の選択的除去と配列が乱されないことを確認し、この処理方法が有効であることを示した。

得られた鉄酸化物コアの還元方法について検討した。プラズマ CVD 装置によるアンモニアプラズマ処理と再酸化防止膜の非大気暴露連続行程処理により、コアの還元と安定化に成功した。さらに、半導体プロセスにおいて一般的な絶縁膜である SiO₂ 膜に埋め込まれたフェリチンコアにおいても、その後の水素雰囲気中熱処理によって還元できることを明らかにした。

還元されたコアを埋め込んだ MOS 構造を作製し、その特性評価を行った。高周波 C-V 測定を行ったところ、明瞭なヒステリシスが得られ、導電性コアに電子が充放電されていることを確認した。さらに、バンド図を用いた考察を行い、充放電のメカニズムについて議論した。

最後に浮遊ゲート型 MOSFET を試作し、その電気的特性を評価した。入力特性には、ゲート電圧に対するヒステリシスが観測され、明確なメモリ効果が得られた。電荷保持特性を測定することにより、メモリデバイスへの応用が可能であることを明らかにした。

本研究は、新しい半導体加工プロセスとして“バイオナノプロセス”に注目し、一連の研究がなされた。これまでにない全く新しいデバイス作製プロセスの有用性を示し、今後の発展が期待できる重要な成果であると言える。従って、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められる。