

令和元年6月4日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17494

研究課題名(和文) タンパク質微粒子上の室温原子層堆積法の研究

研究課題名(英文) Room temperature atomic layer deposition on protein particles

研究代表者

鹿又 健作 (Kensaku, Kanomata)

山形大学・有機材料システム研究推進本部・助教

研究者番号：60771243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまで行われてこなかった樹脂膜上の室温原子層堆積における表面反応観察に取り組んだ。一例として、アクリル膜上での酸化シリコンの室温原子層堆積過程を赤外吸収分光によって観察し、Si基板上とは、挙動が異なることを見出している。また、磁性ドラッグデリバリー向けの室温酸化鉄原子層堆積プロセス開発のためにSi基板上における原料分子の吸着と酸化過程を観察し、室温酸化鉄原子層堆積プロセス設計を行った。今後、生体親和性のある酸化チタンコートと磁気特性が期待できる酸化鉄コートを粉体に対して実施し、MRI用の造影剤、ドラッグデリバリー用コアシェル微粒子へ発展させたいと考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、室温原子層堆積の分野において、それまで未踏であった有機膜上の原料分子の吸着過程と酸化過程を多重内部反射型赤外吸収分光によって動的に観察する研究を進めた。有機膜の一例として、アクリル樹脂をSi基板上に塗布し、酸化シリコンの原料分子の吸着と酸化過程が両方で異なることを見出している。実際にアクリル膜上とSi基板上で酸化シリコンの室温原子層堆積を行うとアクリル膜上では、一定のサイクル数まで膜が堆積しない、インキュベーションタイムが見られた。これより、有機膜上では堆積条件を調整する必要があることが分かった。この知見は、樹脂材料へのガスバリアコートの際のプロセス設計に有用であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have investigated surface reaction observation in room temperature atomic layer deposition (RT-ALD) on resin films, which has not been reported. In one instance, the RT-ALD process of silicon oxide on an acrylic resin film is observed by infrared absorption spectroscopy. It is found that the behavior is different from that on a Si substrate. In addition, for development of iron oxide RT-ALD process for magnetic drug delivery, adsorption and oxidation processes of precursor on a Si substrate was observed, and the iron oxide RT-ALD process design was performed. In the future, we try to apply a biocompatible titanium oxide coat and the iron oxide coat that might be expected to have magnetic properties on the powder, and develop it into a contrast agent for MRI and core-shell fine particles for drug delivery.

研究分野：室温原子層堆積

キーワード：室温原子層堆積 多重内部反射型赤外吸収分光 加湿アルゴンプラズマ X線光電子分光 タンパク質 生体模擬材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 申請者はこれまで、原子層堆積(ALD)の分野において、ALD反応の低温時の反応阻害要因として、有機金属ガスの表面吸着に必要な吸着サイトの形成が不完全であることを見出し、その促進のために加湿アルゴンプラズマを着想し、それまで室温化が不可能であった、 $\text{HfO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の室温 ALD を実証してきた[ - ]。

(2) その後研究を進め、本技術を用いて PET ボトルのような複雑曲面に対しても紺フォームルに製膜ができることを見出し、ガスバリアボトルの共同研究につなげている。この三次元コンフォーマル性は、従来のプラズマ ALD ではなし得ない性能であり、微粒子上の酸化物コートに好適と考えた。すなわち、室温でタンパク質顆粒を磁性酸化物で被覆せしめれば、熱プロセスによる変性を抑えて、高薬効の抗がん剤が実現できると着想した。また、レーザーナノ粒子の表皮に電荷分離酸化膜ができれば、写真解像度のレーザープリンターが実現できると考えた。

### 2. 研究の目的

(1) 有機物やタンパク質などの生体材料上の酸化物 ALD は、表面科学の分野では全くの未知の分野である。本研究では、有機物やタンパク質上の室温 ALD 反応を明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1) 有機膜上での室温原子層堆積の反応過程を明らかにするため、有機膜としてアクリル樹脂を Si 基板に塗布し、原料ガスにトリシメチルアミノシラン(3DMAS)と酸化ガスに加湿アルゴンプラズマを用いて多重内部反射型赤外吸収分光によってその場観察を行った(図1)。

(2) 室温酸化鉄原子層堆積プロセスの構築を構築するために酸化鉄の前駆体となるジイソプロピルプロピオンアミジネートアイロンの吸着過程と酸化過程を前述の多重内部反射型赤外吸収分光によって評価を行った。上記の表面反応の観察は、これまでの研究で実績のある Si 基板上で実施した。

### 4. 研究成果

(1) 図2より、アクリル樹脂膜上への酸化膜堆積において、Si 基板上とは挙動が異なることを見出している。アクリル膜上では、ALD のサイクル数が20サイクルまで、酸化シリコン膜が堆積しない、インキュベーションタイムが見られた。さらに、赤外吸収分光より得られたデータからアクリル膜上の原料ガスの吸着過程と酸化過程のモデル化を行った。この成果は、2019年3月に行われた第66回応用物理学会春季学術講演会において成果発表を行っている。

(2) ジイソプロピルプロピオンアミジネートアイロンの吸着過程の観察において、前駆体飽和吸着反応が見られ、ラングミュア型の吸着過程をとることが見出された。また、そこから室温酸化鉄原子層堆積プロセス設計のための、前駆体の導入量を算出することが出来た。さらに吸着した前駆体分子を反応観察チャンバーに設置した加湿アルゴンプラズマ酸化源によって酸化し、酸化過程の観察から参加条件を抽出した。反応観察チャンバーを用いて、室温原子層堆積を行い、X線光電子分光によって酸化状態の評価を行った。この結果を図3に示す。 $\text{Fe}2p_{3/2}$  の結合エネルギーの位置が711eVに見られ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  型の酸化鉄が形成されていることが確認された[ ]。今後、室温酸化鉄原子層堆積プロセスを行い、分光エリプソメトリーによる成長膜厚の算出、X線光電子分光による膜中不純物の評価、磁気特性の評価を行い、論文投稿と学会発表を

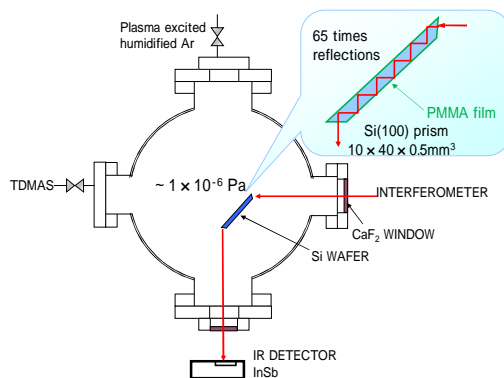


図1 有機膜上での室温 ALD のその場観察装置

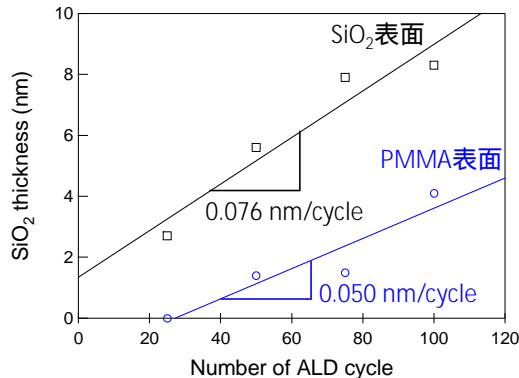


図2 アクリル膜上と Si 上における酸化シリコン膜厚の比較

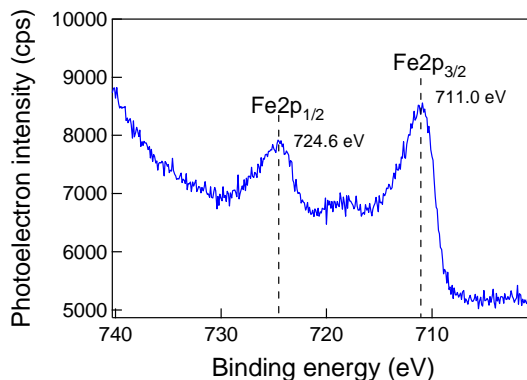


図3 X線光電子分光による酸化状態の評価

行いたいと考えている。

<引用文献>

K. Kanomata, P. Pansila, B. Ahmmad, S. Kubota, K. Hirahara, F. Hirose, “Infrared study on room-temperature atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> using (dimethyl amino) titanium and remote-plasma-excited water vapor”, Applied Surface Science, 308 (2014) pp.328-332.

Kensaku Kanomata, Hisashi Ohaba, P. Pungboon Pansila, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, Kazuhiro Hirahara, and Fumihiko Hirose, “Infrared Study on room-temperature atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub> using tetrakis (ethylmethyl amino) hafnium and remote plasma-excited oxidizing agents”, Journal of Vacuum Science & Technology A, 33 (2015) 01A113.

鹿又健作、パンシラポーブン、大場尚志、有馬ボシールアハンマド、久保田繁、平原和弘、廣瀬文彦、“リモートプラズマを用いたアルミナ室温原子層堆積プロセスと表面反応過程評価”、電子情報通信学会論文誌 C, J98-C 1 (2015) pp.1-7

N. S. McIntyre and D. G. Zetaruk, “X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxide”, ANALYTICAL CHEMISTRY, 49 (1977) 1521-1529.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

Kazuki Yoshida, Kentaro Saito, Masanori Miura, Kensaku Kanomata, Fumihiko Hirose, “Surface reaction kinetics of room temperature atomic layer deposition of ZnO observed by in situ IR absorption spectroscopy”, Journal of Vacuum Science & Technology A, 査読有, 37 (2019) 020922-020922.

DOI:10.1116/1.5079465

Takahiro Imai, Yoshiharu Mori, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, “Room-temperature plasma enhanced atomic layer deposition of aluminum silicate and its application in dye-sensitized solar cells”, Journal of Vacuum Science & Technology A, 査読有, 36 (2018) 01A106.

DOI:10.1116/1.5002716

Kentaro Tokoro, Shunsuke Saito, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, “Room-temperature atomic layer deposition of SnO<sub>2</sub> using tetramethyltin and its application to TFT fabrication”, IEICE TRANSACTIONS on ELECTRONICS, 査読有, E101.C (2018) 317 –322.

Ko Kikuchi, Masanori Miura, Kensaku Kanomata, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, “ Room temperature atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> on gold nanoparticles”, Journal of Vacuum Science & Technology A, 査読有, 35 (2017) 01B1211-01B1215.

DOI:10.1116/1.4971398

K. Kanomata, K. Tokoro, T. Imai, P. Pansila, M. Miura, B. Ahmmad, S. Kubota, K. Hirahara, F. Hirose, “Room-temperature atomic layer deposition of ZrO<sub>2</sub> using tetrakis(ethylmethylamino) zirconium and plasma-excited humidified argon” Applied Surface Science, 査読有, 387 (2016) 497-502.

DIO:10.1016/j.apsusc.2016.06.122

[学会発表](計18件)

鹿又健作、吉田一樹、齋藤健太郎、三浦正範、有馬ボシールアハンマド、久保田繁、平原和弘、廣瀬文彦、“赤外吸収分光を用いた樹脂膜上への室温原子層堆積過程のその場観察”、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年

吉田一樹、三浦正範、英傑、鹿又健作、廣瀬文彦、“室温原子層堆積法を用いた Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> コーティングの耐腐食特性”、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年

齋藤健太郎、鹿又健作、三浦正範、有馬ボシールアハンマド、久保田繁、廣瀬文彦、“低温イットリア原子層堆積法の開発”、第66回応用物理学会春季学術講演会、2019年

Kentaro Saito, Kentaro Tokoro, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, “ Low Temperature Atomic Layer Deposition of Yttrium Oxide using Plasma Excited Humidified Argon ”, ALD 2018 (国際学会) 2018年

Yoshiharu Mori, Yusuke Noguchi, Kenasaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, "Fabrication of Zeolite Thin Films by Room-temperature Atomic Layer Deposition", ALD 2018 (国際学会) 2018 年

K. Yoshida, K. Kikuchi, S. Saito, M. Miura, K. Kanomata, F. Hirose, "Thin film transistor using nanothick oxide channel for UV sensor", AWAD 2018 (国際学会) 2018 年

Yoshiharu Mori, Takahiro Imai, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, "Room-temperature Atomic Layer Deposition of Aluminum Silicate for Molecule Sorption", 233<sup>rd</sup> ECS Meeting (国際学会) 2018 年

鹿又健作、三浦正範、有馬ボシールアハンマド、久保田繁、平原和弘、廣瀬文彦、"赤外吸収分光を用いた樹脂膜上における室温原子層堆積過程の観察"、第 37 回表面科学学術講演大会、2017 年

Takahiro Imai, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmad Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, "Room Temperature Atomic Layer Deposition of  $Al_xSi_{1-x}O$  and its Application for Dye Sensitized Solar Cells" ALD 2017 (国際学会) 2017 年

Kensaku Kanomata, Makoto Ishikawa, Masanori Miura, Bashir Ahmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, "Room-temperature Atomic Layer Deposition of  $Al_2O_3$  for Anticorrosion Coatings" ALD 2017 (国際学会) 2017 年

Fumihiko Hirose, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Ko Kikuchi, Bashir Ahmad, Shigeru Kubota, "Au Core- $TiO_2$  Shell Nanoparticles Produced By RT Atomic Layer Deposition" 231<sup>st</sup> ECS Meeting (国際学会) 2017 年

Kensaku Kanomata, Makoto Ishikawa, Masanori Miura, Bashir Ahmad, Shigeru Kubota, Kazuhiro Hirahara, Fumihiko Hirose, "Room-Temperature Atomic Layer Deposition of  $Al_2O_3$  for Anticorrosion Coatings on Metal Surfaces", 231<sup>st</sup> ECS Meeting (国際学会) 2017 年

鹿又健作、石川誠、三浦正範、有馬ボシールアハンマド、久保田繁、平原和弘、廣瀬文彦、"室温原子層堆積法を用いて形成したアルミナ膜による金属表面の耐腐食コート"、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年

Fumihiko Hirose, Ko Kikuchi, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmad, Shigeru Kubota, "Room-temperature atomic layer deposition for nano particles and their applications to electronics devices", 8<sup>th</sup> International Workshop on Nanostructure & Nanoelectronics (国際学会) 2017 年

Kensaku Kanomata, Makoto Ishikawa, Masanori Miura, Bashir Ahmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, "Room-temperature atomic layer deposition for anticorrosion coatings", 8<sup>th</sup> International Workshop on Nanostructure & Nanoelectronics (国際学会) 2017 年

Ko Kikuchi, Kensaku Knaomata, Masanori Miura, Bashir Ahmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, "RT plasma-excited atomic layer deposition of  $TiO_2$  on Au nanoparticles", ALD 2016 (国際学会) 2016 年

Kentaro Tokoro, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmad Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, "Room-temperature atomic layer deposition of zirconium oxide using plasma excited water vapor", ALD 2016 (国際学会) 2016 年

K. Kanomata, K. Tokoro, T. Imai, P. Pansila, M. Miura, B. Ahmad, S. Kubota, K. Hirahara, F. Hirose, "RT Atomic Layer Deposition of  $ZrO_2$  by using Plasma Excited Water Vapor", 229<sup>th</sup> ECS Meeting (国際学会) 2016 年

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：

権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：  
ローマ字氏名：  
所属研究機関名：  
部局名：  
職名：  
研究者番号（8桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：  
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。