

平成 22 年 4 月 10 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18063015

研究課題名（和文）自己組織化ナノ構造形成プロセス

研究課題名（英文）Nano structure fabrication by Self-assembling ability

研究代表者

浦岡 行治（YUKIHARU URAOKA）

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：20314536

研究成果の概要（和文）：生体超分子や有機分子など、自己組織化能力をもつ新しい材料を導入し、新しい半導体デバイスプロセスを提案した。従来の無機材料では得られないナノメートルスケールでの均一性、位置制御性を有効に活用し、フローティングゲートメモリ、抵抗変化型メモリ、薄膜トランジスタなどにおいて高い性能を実証した。本提案は、ポストスケールの時代を迎えて、有効な半導体作製技術である。

研究成果の概要（英文）：We proposed new semiconductor fabrication process using bio supra molecule or organic materials. We demonstrate excellent performance in floating gate memory, resistive memory and thin film transistor by using unique feature such as nano scaling uniformity or self assembling properties. This method is promising for the devices in post scaling era.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	11,900,000	0	11,900,000
2007 年度	11,900,000	0	11,900,000
2008 年度	10,900,000	0	10,900,000
2009 年度	10,900,000	0	10,900,000
総計	45,600,000	0	45,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・生物機能・バイオプロセス

キーワード：生体超分子、自己組織化、半導体デバイス、メモリ、シリコン薄膜、結晶化、ディスプレイ

1. 研究開始当初の背景

今日の高度情報化社会を支えてきたのは、めざましい半導体加工技術の進歩によるものであることは、疑う余地はない。ところが、3 年間に 4 倍という“ムーアの法則”に則って、集積化が進んできた加工技術が、限界に近づきつつあることも事実である。近年、最小加工寸法はナノメートルの壁に突入しようとしている。こうした、微

細加工の壁を生物界、すなわち、自然界の力を借りて乗り越えることが、本研究の目的である。すなわち、スケーリング限界が見える“ポストスケーリングの時代”を、自己組織化機能を持つ新しい材料を導入することにより、新しいプロセス、新しい動作原理のデバイスを提案するものである。

2. 研究の目的

自己組織化機能を持つ材料はいくつか提案されているが、我々はバイオテクノロジーに注目している。たとえば、タンパク質の一種であるフェリチン(Ferritin)は、直径7nmのコア(Fe_2O_3)を内包する直径12nmの球核構造のタンパク質である。このタンパク質は、ポリペプチド法をもちいることにより、稠密な2次元結晶をつくる。また、TMV(タバコモザイクウイルス)は内径4nm、長さ300nmの空洞をもち、この中に金属を導入できる可能性を持ち合わせている。また、特定の金属に選択的に吸着することもわかっている。本研究は、このような自己組織化機能をもつタンパク質を利用して、ナノドットやナノワイヤなどの半導体デバイスの“部品”を作製するプロセスを提案するものである。

3. 研究の方法

生体超分子や有機分子など、自己組織化能力をもつ新しい材料を導入し、新しい半導体デバイスプロセスを提案する。従来の無機材料では得られないナノメートルスケールでの均一性、位置制御性を有効に活用した、新機能デバイスプロセスを検討する。

4. 研究成果

(1) 自己組織化三次元構造

これまで、生体超分子の自己組織化能を利用して、2次元高密度配列を実現してきた。最終年度として、無機材料認識機能を活用して、3次元構造を作製し(bio-LBL法)、電子デバイスへの応用を検討した。その結果、以下の2点を確認することができた。

- ① 鉄を内包するフェリチンタンパク質をシリコン酸化膜を介して3層積層し、鉄ナノドットの3次元構造を作製した。
- ② 3次元ナノドットをシリコン酸化膜中に埋め込んだキャパシターを作製し、電子の充放電を確認した。従来の単層膜と比較して、より高いメモリ効果を確認した。

本結果は、生体超分子のもつ特徴を生かした新しいプロセスの電子デバイスへの最初の試みである。今後、トランジスタ構造でのメモリ試作、また、ドットの種類を鉄(Fe)だけでなく、仕事関数の異なる金属を埋め込んだデバイスの試作を行っていく予定である。

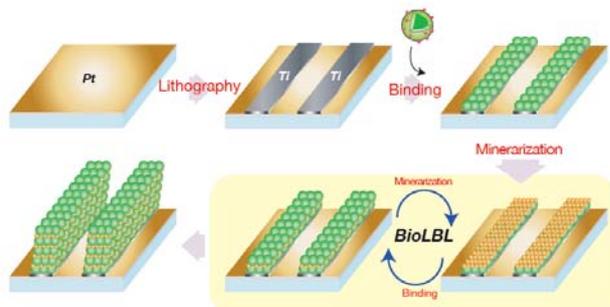


図1 三次元積層構造の作製 (Bio LBL 法)

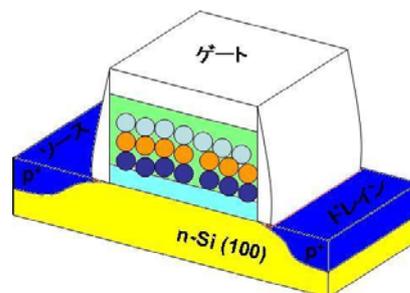


図2 三次元ナノドットメモリ

(2) 自己組織化ナノ構造の位置制御と抵抗変化型メモリへの応用

タンパク質などのナノ構造の位置をナノスケールで制御する試みを行ってきた。21年度は、白金(Pt)を内包するフェリチンを用いて、抵抗変化型メモリへの応用を検討した。抵抗変化型メモリは、酸化ニッケルなど金属酸化物の両端に電圧を印加することで、還元作用を利用して電流フィラメントを形成し、抵抗の変化を制御するものである。しかし、フィラメントの経路の制御ができないために、抵抗ばらつきや動作電圧のばらつきが生じ、これが大きな問題であった。本研究では、酸化ニッケルの中に、生体超分子のPtナノドットを埋め込むことで、フィラメントの位置を制御しようとするものである。これまで、以下の2点を確認している。

- ① 酸化ニッケル中にPtナノドットを埋め込むことで、抵抗値のばらつきを抑制できることを確認した。

② ナノドットの密度を制御することで、動作電圧を制御できることを確認した。

今後、酸化ニッケル中における Pt ナノドットの位置を制御し、極微メモリの動作を確認する。また、デバイスシミュレーションによる理論解析を行う。

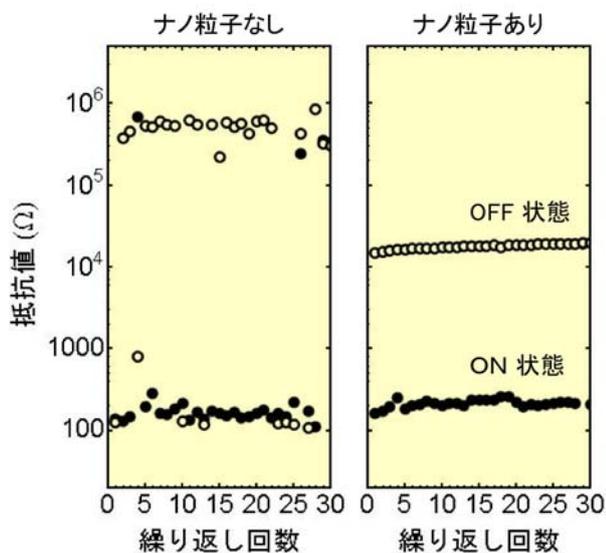
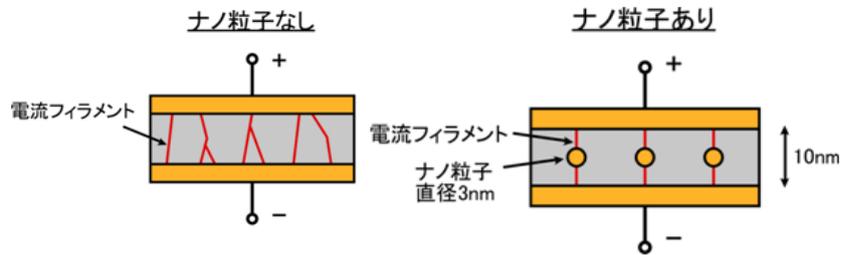


図3 ナノドットを用いた抵抗変化型 Memory

(3) 自己組織化ナノ材料を用いた半導体薄膜の結晶化

これまで、我々はニッケルを用いたシリコン薄膜の低温結晶化を試みてきた。本研究では、ナノドットを位置制御し、粒界の制御されたシリコン薄膜の形成を目指している。非晶質のシリコン薄膜の上に、パターニングされた APTES 膜を形成し、この膜の上にニッケルを内包した生体超分子を吸着させる。オゾン処理によって、外側のタンパクを除去し、500 度程度の熱処理または 730 度の熱パルス照射した。その結果、以下の 2 点を確認した。

- ① 非晶質 Si 膜上に、パターニングされたニッケルナノ粒子の配列を確認した。
- ② 熱処理することで、結晶粒の位置制御されたシリコン薄膜の形成を確認した。

今後、結晶性の評価、結晶核生成のメカニズムの解明、さらには Ge 薄膜の低温形成を目指す。

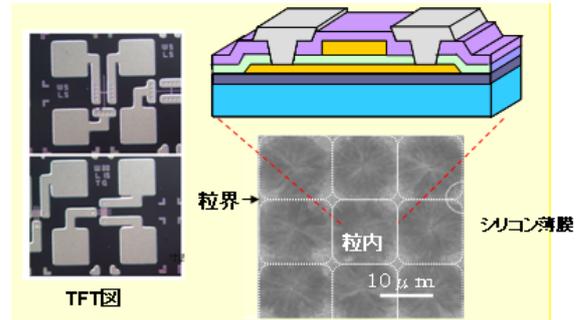


図4 Ni ナノドットによる Si 薄膜の低温結晶化

(4) 金属ナノ粒子の生体超分子コーティング

これまで、我々は、生体超分子の内側にバイオミネラリゼーション技術を駆使して、さまざまな金属の導入を報告してきた。しかし、種類によっては、導入が難しいものもあるのが事実である。本研究では、ナノドットの回りに、タンパクを吸着させて、自己組織化機能を付加する試みを行っている。金 (Au) のナノ粒子の回りを金認識ペプチドをコードするオリゴ DNA 配列をフェリチン遺伝子の 3' 側へ挿入した。さらに、遺伝子改変したフェリチンが大腸菌にて大量発現・精製し、金結合ペプチドをフェリチン内部に提示する金結合フェリチンを得た。その結果、遺伝子改変したフェリチンにて金ナノ粒子を内包することができ、さらに SiO₂ 基板表面へデリバリすることに成功した。

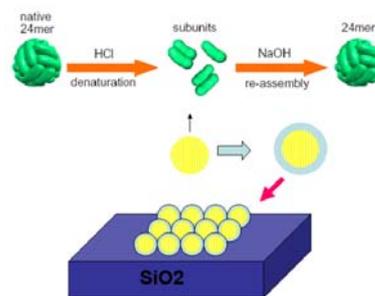


図5 Au ナノ粒子の生体超分子コーティング

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 23 件) (すべて査読有)

- [1] Emi Machida, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ryohei Kokawa, Takeshi Ito, and Hiroshi Ikenoue, APPLIED PHYSICS LETTERS **94**, 182104 (2009)
- [2] K.Ohara, I.Yamashita, T.Yaegashi, M.Moniwa, H.Yoshimaru, and Y.Uraoka, Applied physics Express, **2** (2009) 095001.
- [3] Y.Tojo, A. Miura, Y.Uraoka, T.Fuyuki, and I.Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 04C190-1~5.
- [4] M.Fujii, Y.Uraoka, T.Fuyuki, J.S.Jung and J.Y.Kwon, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 04C091-1~6.
- [5] A. Miura, R.Tanaka, Y.Uraoka, N.Matsukawa, I.Yamashita, Nanotechnology **20** (2009) 125702-1~9
- [6] C.Huang, M.Igarashi, M.Wone, Y.Uraoka, T.Fuyuki, M.Takeguchi, I.Yamashita, and S.Samukawa, Jap. J.Appl. Phys. **48** (2009) 04C187-1~6.
- [7] A.Kitiyanan, A.Ogane, A.Tani, T.Hatayama, H.Yano, Y.Uraoka, and T.Fuyuki, J. Appl. Phys., **106**, 043717, (2009).
- [8] T.Nakamura, H.Kuraseko, K.Hanazawa, H.Koizawa, Y.Uraoka, T.Fuyuki, and A.Mimura, Appl. Phys. Lett. **93**, 241503, 2008.
- [9] S.Yamamoto, K. Kobayashi, H. Yamada, H. Yoshioka, Y.Uraoka, T.Fuyuki, M. Okuda and I.Yamashita, Journal of Scann Probe Microsc. vol. **3**, 1-6, 2008.
- [10] S.Yamamoto, H.Yoshioka, Y.Uraoka, T.Fuyuki, M.Okuda, I.Yamashita, "Compositional Changes in Co-Ferritin Nanoparticles Induced by Ion Bombardment as Determined by Kelvin Probe Force Microscopy in High Vacuum", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **47**, No.8, pp.6160-6163, 2008.
- [11] D.Okamoto, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, "Analysis of Anomalous Charge-Pumping Characteristics on 4H-SiC MOSFETs", IEEE Transaction Electron Device, Vol.55, No.8, 2013-2020, 2008.
- [12] M. Fujii, H.Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T.Fuyuki, J. Sim Jung, J. Yeon Kwon, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **47**, No.8, pp.6236-6240, 2008.
- [13] A. Miura, R.Tsukamoto, S.Yoshii, I. Yamashita, Y.Uraoka, T.Fuyuki, "Non-volatile flash memory with discrete bionanodt floating gate assembled by protein template, Nanotechnology **19** (208) 255201, 2008.
- [14] A.Miura, Y.Uraoka, T.Fuyuki, S.Kumagai, S.Yoshii, N.Matsukawa, I.Yamashita "Floating nanodot gate memory fabrication with biomineralized nanodot as charge storage node". Journal of Applied Physics, Vol.103, No.7, 074503-1~10, 2008
- [15] Yuta Sugawara, Yukiharu Uraoka, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Takashi Fuyuki, "Fabrication of Poly-Si Thin-Film Transistors on Quartz Fiber", Aplied Physics Ltter, **91**, 203518, 2007.
- [16] S.Yamamoto, H.Yoshioka, Y.Uraoka, T.Fuyuki, M.Okuda, I.Yamashita, "Compositional Changes Induced by Ion Bombardment in Ferritin Nanoparticles", Journal of Physics, **61**, (2007)1276-1281.
- [17] Kazunori Ichikawa, Yukiharu Uraoka, Prakaipetch, Punchedetch, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Takashi Fuyuki and Ichiro Yamashita, "Low-temperature poly-Si TFT flash memory with ferritin", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.46 (2007) No.34 pp.L804 - L806
- [18] A.Miura, Y.Uraoka, T.Fuyuki, S.Kumagai, S.Yoshii, N.Matsukawa, I.Yamashita, "bionadot mmonolayer array fabrication for nonvolatile memory application", Surface Science Letters, **601**, L.81-L85, 2007.
- [19] K.Yamada, S.Yoshii, S.Kumagai, A. Miura, Y.Uraoka, T.Fuyuki and I.Yamashita, "Effects of Dot Density and Dot Size on Charge Injection Characteristics in Nanodot Array Produced by Protein Supramolecules", Jpn J. Appl. Phys, Vol. **46**(2007) No. 11, pp.7549-7553.
- [20] Kazunori Ichikawa, Yukiharu Uraoka, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Takashi Fuyuki, Eiji Takahashi, Tsukasa Hayashi and Kiyoshi Ogata, "Low temperature poly-Si Thin Film Transistors flash memory with Si nanocrystal dot", Jpn. J. Appl. Phys. Lett. Vol.46, No.27, 2007, pp.L661-L663.
- [21] Hitoshi Ueno, Yuta Sugawara, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki and Tadashi Serikawa, "Reliability of low temperature poly-Si Thin Film Transistors with ultrathin gate oxide", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.46, No.7A, 2007.
- [22] Shinichiro Hashimoto, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki and Yukihiro Morita,

- “Thermal Degradation Under Pulse Operation in Low-Temperature p-channel Poly-Si Thin Film Transistors”, IEEE/T-ED Vol.54, No.2, p.297, 2007.
- [23] Yuta Sugawara, Yukiharu Uraoka, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Takashi Fuyuki and Akio Mimura, “Crystallization of Double-Layered Silicon Thin Films by Solid Green Laser Annealing for High Performance Thin Film Transistors”, IEEE EDL. Vol.28, No.5, 395, 2007.
- [学会発表] (計 34 件) (すべて審査有)
- [1] K.Ohara, I.Yamashita, and Y.Uraoka, SSDM, Sendai, Oct.8, 2009, p.278.
- [2] K.Yumi, Y.Uraoka, Extended Abstracts of the 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, Sendai, Oct.7, 2009, p.958.
- [3] Y.Iwasaki, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T. Fuyuki, SSDM, Sendai, Oct.7, 2009, p.936.
- [4] Makoto Igarashi, Chi-Hsien Huang, Maju Tomura, Masaki Takeguchi, Susumu Horita, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ichiro Yamashita, Takashi Morie, and Seiji Samukawa, SSDM, Sendai, Oct.7, 2009, p.1364.
- [5] Hiroshi Ikenoue, Emi Machida, Yukiharu Uraoka, Takeshi Ito and Ryohei Kokawa, THE PROCEEDINGS OF AM-FPD '09 July 1-3, 2009, Nara Centennial Hall, Nara, p.195.
- [6] Takehiko Yamashita, Yuta Sugawara, Yukiharu Uraoka, AM-FPD '09, July 1-3, 2009, Nara, p.247.
- [7] Y.Sugawara, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, “Pulsed Green Laser Annealing Crystallization of Double-Layered Silicon Thin Films, 5th International TFT Conference, Paris France, March, p.259, 2009.
- [8] M.Fujii, T.Fuyuki, J. Jung, J.Kwon, and Y.Uraoka, IMID 2009, Digest, Seoul Korea, Oct.14, p.326, 2009.
- [9] Y.Tojo, A. Miura, T.Fuyuki, I.Yamashita, and Y.Uraoka, IMID 2009, Oct.14, Seoul Korea, p.563, 2009.
- [10] K.Ohara, Y.Uraoka, T.Fuyuki, I.Yamashita, T.Yaegashi, M.Moniwa, and M.Yoshimaru, “Floating gate memory based on ferritin nanodots with high-K gate dielectrics”, SSDM, Tsukuba, Sep.8, p180, 2008.
- [11] Yosuke Tojo, A.Miura, Y.Uraoka, T.Fuyuki, I. Yamashita, “Controlled reduction of BioNanoDot for Better Charge Storage Characteristics of BND Flash Memory”, SSDM, Tsukuba, Sep.8, p.936, 2008.
- [12] M.Fujii, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, J.Jung, J.Kwon, T.Nakanishi, M.Kimura, “Threshold Voltage Shift in Ga₂O₃-In₂O₃-ZnO(ZIGO) Thin Film Transistors under Constant Voltage Stress”, SSDM, Tsukuba, Sep.8, p1044, 2008.
- [13] Mami Fujii, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Nobuyoshi Taguchi, R. Sugie, N. Muraki, “New Synthesis Method using Microwave Thermo Catalysis for Inorganic EL Displays”, AMFPD, July 2, Tokyo, p.21, 2008.
- [14] M.Ochi, Y.Sugawara, A.Miura, Y.Uraoka, T.Fuyuki, T.Yaegashi, S.Kawabata, M.Yoshimaru, AMFPD, July 2, Tokyo, p.161, 2008.
- [15] M.Fujii, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, J.Jung, J.Kwon, T.Nakanishi, M.Kimura, “Degradation in Ga₂O₃-In₂O₃-ZnO Thin Film Transistors under Constant Voltage Stress”, AMFPD, Tokyo, July 2, 2008, p295, 2008.
- [16] K.Ichikawa, P.Punchaipetch, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, I.Yamashita, T.Yaegashi, S.Kawabata, M.Yoshimaru, “Low temperature poly-Si TFT flash memory with Ferritin Protein”, AMFPD, Tokyo, July 2, p.306, 2008. (招待講演)
- [17] Kosuke Ohara, Atsushi Miura, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ichiro Yamashita, Toshitake Yaegashi, Seiji Kawabata and Masaki Yoshimaru, “Floating gate memory devices based on ferritin nanodots on high-k gate dielectrics”, IMFEDK, Osaka, May 23, 2008.
- [18] Yosuke Tojo, Atsushi Miura, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, I.Yamashita, Toshitake Yaegashi, Seiji Kawabata, Masaki Yoshimaru, “Charging-discharging behavior of the bio-nano-core floating gate MOS capacitor”, IMFEDK, Osaka, May 23, 2008.
- [19] Mami Fujii, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, Takashi Nakanishi, Mutsumi Kimura, IMFEDK, Osaka, May 23, 2008.
- [20] M.Ochi, Y.Sugawara, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, I.Yamashita, “Acceleration of Crystal Growth by Pulse Rapid Annealing using Ni ferritin”, The 4th International TFT

- Conference, p.169, Seoul Korea, Jan.25, 2008.
- [21] H.Itoh, Y.Sugawara, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, "Improvement in Al₂O₃/Si Interfacial Characteristics by High Pressure Water Annealing", The 4th International TFT Conference, p.173, Seoul Korea, Jan.25, 2008.
- [22] Y.Uraoka, "Low Temperature Poly-Si TFT Nonvolatile Memory using Ferritin Protein", The 4th International TFT Conference, p.369, Seoul Korea, Jan.25, 2008.
- [23] Y.Sugawara, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, A.Mimura, "Green Laser Annealing Double-Layered X'tallization for System on Panel", The 4th International TFT Conference, p.377, Seoul Korea, Jan.25, 2008.
- [24] Masahiro Ochi, Yasuhiro Nanjo, Yuta Sugawara, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Mitsuhiro Okuda, Ichiro Yamashita, "Enhancement of crystal growth rate of Bio-Nano Crystallization by Pulsed Rapid Thermal Annealing", SSDM, Tsukuba, Sep.18, 2007, p.784.
- [25] Takashi Matsumura, Atsushi Miura, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Shigeo Yoshii, Ichiro Yamashita, "Reduction of a Ferritin Core Embedded in Silicon Oxide Film for An Application to Floating Gate Memory", SSDM, Tsukuba, Sep. 18, 2007, p.1110.
- [26] Y.Sugawara, Y.Uraoka, H.Yano, T.Hatayama, T.Fuyuki, A.Mimura, "Crystallization of Double-Layered silicon Thin Film by Solid Green Laser Annealing for High Performance Thin Film Transistor", AMFPD '07, Hyogo, July 11, p. 25, 2007.
- [27] T.Nakamura, Y.Uraoka, "Fabrication of Poly-Si Film by Continuous Localized Thermal CVD on Flexible Quartz Substrate", AMFPD '07, Hyogo, July 11, p. 261, 2007.
- [28] K.Ichikawa, Y.Uraoka, T.Fuyuki, I. Yamashita, "Low Temperature Poly-Si TFT Flash Memory with Ferritin Protein", AMFPD '07, Hyogo, July 11, p. 231, 2007.
- [29] R.Tanaka, A.Miura, Y.Uraoka, T.Fuyuki, I. Yamashita, "Characterization of electronic properties of single bionanodot", The proceeding of the 3rd International TFT Conference, Jan.25, Rome, p.308, 2007.
- [30] K.Ichikawa, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, "Low Temperature poly-Si TFT Flash memory with Si nano crystal dot", The proceeding of the 3rd International TFT Conference, Jan.25, Rome, p.340, 2007.
- [31] Y.Sugawara, Y.Uraoka, H.Yano, T.Hatayama, T.Fuyuki, "micro-PCD Measurement of Double-Layered poly-Si Thin Films Crystallization by Solid Green Laser Annealing", The proceeding of the 3rd International TFT Conference, Rome, Jan.25, p.208, 2007.
- [32] T.Miyamoto, Y.Sugawara, Y.Uraoka, T.Fuyuki, H.Kuroda, K.Takashima, "Improvement in Si/SiO₂ properties using atmospheric pressure plasma", The proceeding of the 3rd International TFT Conference, Jan.25, Rome, p.138, 2007.
- [33] H.Ueno, Y.Sugawara, Y.Uraoka, T.Fuyuki, T.Serikawa, "Reliability for Joule Effect in LTPS-TFT with very thin gate oxide", The proceeding of the 3rd International TFT Conference, Rome, Jan.25, p.104, 2007.
- [34] Y.Nanjo, Y.Uraoka, T.Fuyuki, M.Okuda, I.Yamashita, "Enlargement of Grain size poly-Si using Ferritin Protein with Ni Nano particles", The proceeding of the 3rd International TFT Conference, Rome, Jan.25, p.90, 2007.

6. 研究組織

(1)研究代表者

浦岡 行治 (Yukiharu Uraoka)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成
科学研究科・教授

研究者番号:20314536

(2)研究分担者

山本 伸一 (Shin-ichi Yamamoto)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号:70399260

(3)連携研究者

池田 篤志 (Atsushi Ikeda)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成
科学研究科・准教授

研究者番号:90274505

畑山 智亮 (Tomoaki Hatayama)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成
科学研究科・助教

研究者番号:90304162

矢野 裕司 (Hiroshi Yano)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成
科学研究科・助教

研究者番号:40335485