

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19710091
 研究課題名(和文) Inコアフェリチンを鋳型に用いた液滴エピタキシー法
 による量子ドット作製方法の開発
 研究課題名(英文) Development of fabrication process of quantum dots by droplet epitaxy
 using In-core-ferritin protein as mold
 研究代表者
 淵 真悟(FUCHI SHINGO)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：60432241

研究成果の概要：本研究では、「In コアフェリチンの GaAs 基板への吸着」、「タンパク質殻の除去」、「In コアの As 化」の各プロセスを検討した。In コアフェリチン溶液を GaAs 基板に滴下し N₂ ガンで乾燥させることによって、GaAs 基板上への吸着に成功した。UV/O₃ 処理によりタンパク質殻の除去を実現した。In₂O₃ を H₂ 雰囲気下で熱処理をおこなうことによって、In に還元されることを確認した。そして、すべてのプロセスを施すことによって、In コアフェリチン由来するナノ構造の形成と発光を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	3,300,000	450,000	3,750,000

研究分野：半導体材料学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：量子ドット、液滴エピタキシー、結晶成長、ナノバイオ、In コアフェリチン

1. 研究開始当初の背景

(1) バイオテクノロジーを用いたナノ構造の作製と課題：バイオテクノロジーのボトムアップ機能をうまく活用し、ナノ構造を作製することがおこなわれている。現状では、ナノ構造を作製し評価することに主眼が置かれており、これらナノ構造を具体的にどのような用途に用いるか、又はどのようなデバイスに用いるかについては具体例が少ない。このような中、フェリチンを用いた金属ナノ粒子につい

ては、具体的な応用やデバイスまで想定されており、フェリチンを用いた金属ナノ粒子をフローティングゲートや、リソグラフィのマスク材料として用いることが提案されている。しかし、このようなナノ構造の利用は、作製したナノ構造そのものを利用しているに過ぎない。つまり、形成したナノ構造に、さらにプロセスを加えるという発想は無い。

(2) 半導体量子ドットと課題：光通信を目的

とした高性能レーザや、次世代エレクトロニクスを構成する単一電子デバイスの実現を目指して、加工ダメージの少ない Stranski-Krastanow (S-K) 成長モードを利用した半導体量子ドットの作製が盛んに行われている。高性能レーザや単一電子デバイスの実現を目指し、サイズや配列が揃った半導体量子ドットを形成する研究が多くなされているが実現できていない。一方、サイズがばらつくという現象を積極的に用いることによって、眼科用に実用化されている光干渉断層撮像装置の光源として用いることも検討されている。結局、どのような半導体量子ドットの応用であっても、サイズや配列のバラツキをも設計する必要がある。このようなサイズや配列の設計が、半導体量子ドットのブレークスルー技術として期待されている。

2. 研究の目的

我々は S-K 成長モードでは必須の歪みエネルギーを必要としない半導体量子ドットを形成する手法として、液滴ヘテロエピタキシー法を用いてきた。そのため、半導体量子ドットのサイズや配列を決定する金属液滴の形成は自然にまかせており、サイズや配列は不均一である。

そこで、本研究は、サイズ制御や配列制御が可能なバイオナノテクノロジーで形成したナノ構造に、さらに液滴ヘテロエピタキシーを施すことによって、半導体量子ドットの作製を目指す。これにより、バイオナノテクノロジー技術の裾野をさらに広げるための提案をおこなうと同時に、半導体量子ドットのブレークスルー技術をも提案することもおこなう。これらが、本研究の全体構想の目的である。

具体的には、フェリチンを鋳型にして形成した金属ナノ粒子と、液滴エピタキシー法とを融合し、半導体量子ドットを作製する。

3. 研究の方法

このような研究は先例が無いので、図 1 に示すような各プロセスについて検討し、その後、すべてのプロセスを実施することで、量子ドットの作製を試みた。

- ・ In コアフェリチンの形成
- ・ In コアフェリチンの GaAs 基板への吸着
- ・ フェリチンタンパク質殻の除去
- ・ In コアの As 化

また、これらの各プロセスについて検討した後、全てのプロセスを一貫して施すことによって、In コアフェリチンと液滴ヘテロエピタキシー法の融合による GaAs 上 InAs 量子ドットの作製をおこなった。

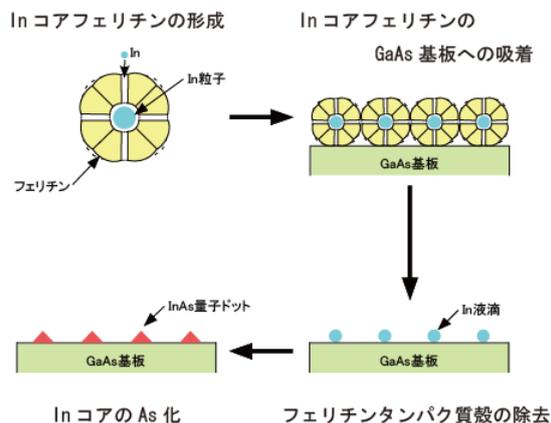


図 1: 本研究で検討するプロセス

なお、本研究は、In コアフェリチンの形成について詳細に検討するものではなく、出発材料として用いるものであるから、既に形成された In コアフェリチンを購入した。そのため、「In コアフェリチンの形成」はおこなわなかった。

4. 研究成果

- (1) In コアフェリチンの GaAs 基板への吸着
① N₂ ガンによる溶液除去

洗浄後の GaAs 基板に In コアフェリチン溶液を滴下し、5 分間静置後 N₂ ガンで溶液を除去した。この方法では、GaAs 基板近傍の In コアフェリチンが GaAs 基板に吸着され、一方、吸着されなかった In コアフェリチンは、溶液除去時に除かれることを期待した。

図 2 に、In コアフェリチン溶液の In コアフェリチン濃度を变化させた場合の、溶液除去後の原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) 像を示す。溶液濃度が

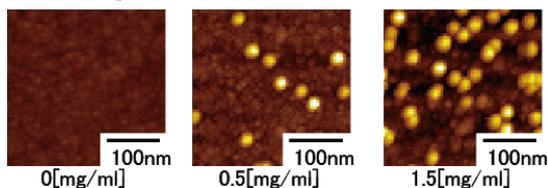


図 2: GaAs 基板に吸着した In コアフェリチンの AFM 像

0mg/ml では微細な凹凸が観察される。一方、In コアフェリチンが溶液中に含まれている場合は、微細な凹凸に加えて、粒子が観察される。この粒子の高さは 8.6nm 程度である。フェリチンは、直径 12nm 程度の球形のタンパク質であるが、固体基板上では自重によって変形することが予想される。また、図 3 に、粒子の高さと密度の溶液濃度依存性を示す。粒子密度は溶液濃度に線形に依存する。これらの結果より、この粒子が In コアフェリチンであると判断した。

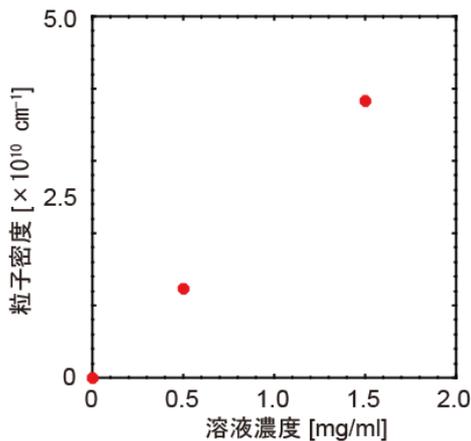


図 3: 溶液濃度に対する粒子密度の変化

②蒸発による溶液除去

N_2 ガンによる溶液除去では、計算上、数千分の 1 の In コアフェリチンのみ吸着する。そこで、溶液を蒸発させることによって、多量の In コアフェリチンの吸着を試みた。溶液を蒸発させた場合の試料の外観を図 4 に、AFM 像を図 5 に示す。試料の外観は、干渉膜

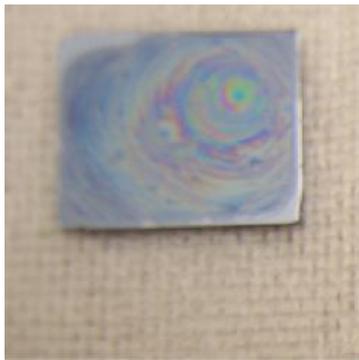


図 4: 蒸発させた試料の外観写真

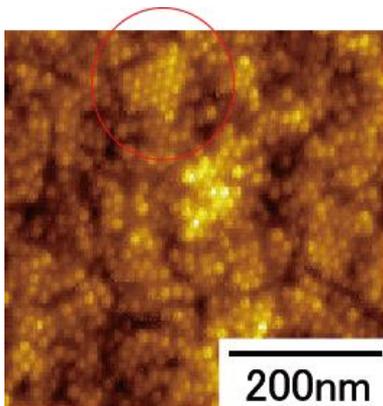


図 5: 蒸発させた試料の AFM 像

のようなものが観察され、AFM 像では In コアフェリチンの吸着が観察される。つまり、溶液濃度と蒸発の仕方をうまくコントロールすることによって、任意の吸着量を実現でき

ることが示唆された。

また、図 5 (赤い丸で示した箇所) には、In コアフェリチンが配列している様子が確認できる。将来的には、In コアフェリチンの配列制御も重要になるため、蒸発による溶液除去は有望なプロセス技術であると考えられる。

③まとめ

N_2 ガンによる溶液除去でも、蒸発による溶液の除去のいずれの方法においても、GaAs 上に In コアフェリチンの吸着が可能であることがわかった。また、現時点では、 N_2 ガンによる溶液除去の方が適当な密度の吸着 In コアフェリチンを実現できることがわかった。一方、蒸発による溶液除去では、In コアフェリチンの配列が可能であることがわかった。

(2) フェリチンタンパク質殻の除去

①熱処理によるタンパク質殻除去

In コアの As 化は、有機金属気相成長 (Organometallic Vapor Phase Epitaxy; OMVPE) 装置内でおこなう。一般的な OMVPE 装置では、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 、 H_2+As 雰囲気下となる。そこで、同様の条件 (500°C 、 H_2 雰囲気) でタンパク質を熱分解させ、タンパク質殻の除去をおこなう。なお、タンパク質殻の除去を確認するためには、多量の In コアフェリチンが GaAs 基板上に存在するのが好ましい。そこで、(2)-②でおこなった蒸発により溶液を除去した試料を用いた。

図 6 に、熱処理前後での試料外観の変化を

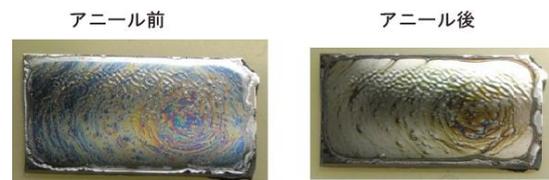


図 6: アニール前後の試料外観変化

示す。熱処理前は干渉膜が見えているが、熱処理後は干渉膜を反映した黒色の残渣が観察される。図 7 に、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared

Spectroscopy; FTIR) によるタンパク質のアミド I 結合 (1660cm^{-1})、アミド II 結合 (1545cm^{-1}) の吸収を示す。図 7 より、熱処理によってタンパク質のアミド結合は分解されていることがわかる。続いて、図 8 にラマン分光測定結果を示す。熱分解黒鉛の信号 (1600cm^{-1} 付近、 1375cm^{-1} 付近) が観察される。図 6~8 の結果から、タンパク質殻は分解したものの、熱分解黒鉛が生成していることがわかる。このような熱分解黒鉛は In コアの As 化を妨げること、不純物として取り込まれること等、好ましくない。

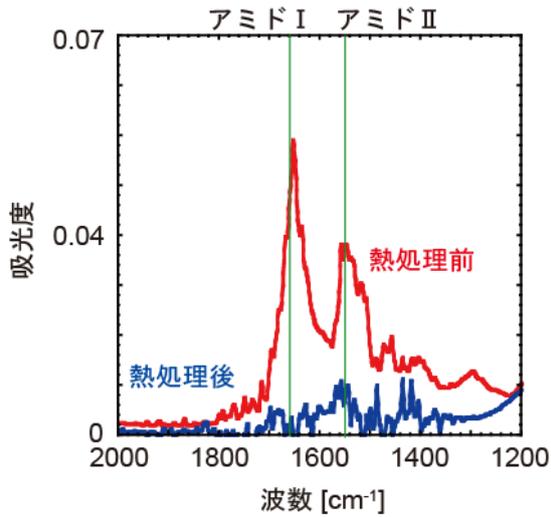


図7: アニールによるFTIRスペクトルの変化

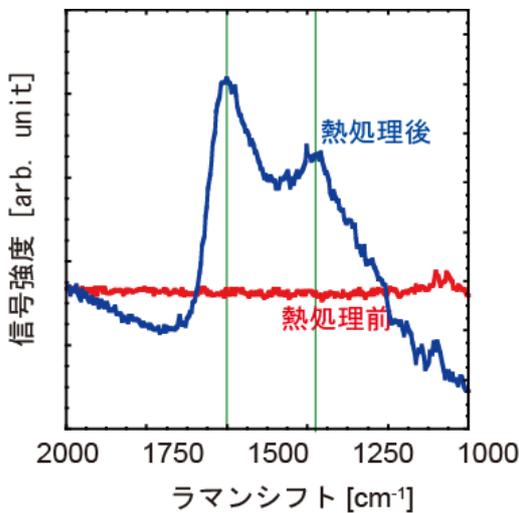


図8: アニールによるラマンスペクトルの変化

②UV/O₃処理によるタンパク質殻除去

タンパク質の分解手法として、熱分解と同様に、UV/O₃処理も一般的である。本研究では、熱分解によるタンパク質殻の除去は困難であると考えられるため、UV/O₃処理によるタンパク質殻の除去を試みた。

UV/O₃処理装置内で、試料温度を125℃に設定し、UV/O₃処理を施した試料の外観を図9

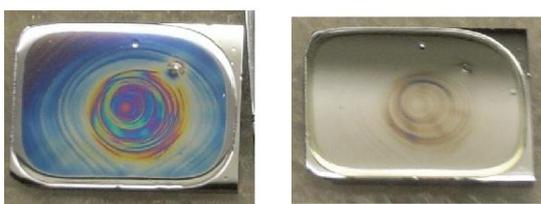


図9: UV/O₃処理前後の試料外観変化

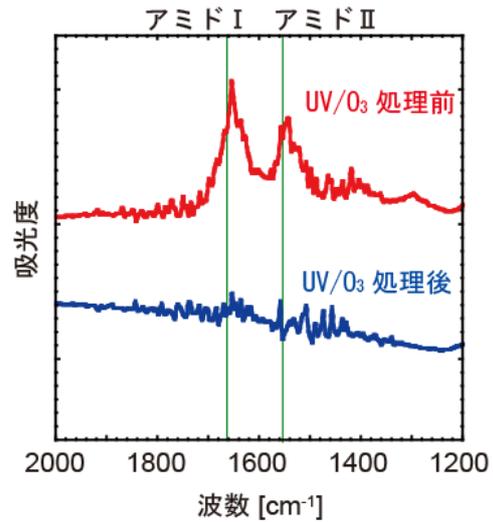


図10: UV/O₃処理によるFTIRスペクトルの変化

に示す。熱処理とは異なり、黒色の残渣が少ないように見受けられる。また、FTIR測定結果を図10に示す。UV/O₃処理によって、アミドI、II結合の吸収が小さくなり、タンパク質の分解が進んでいることがわかる。そして、UV/O₃処理後にアニールをおこなった試料のラマン測定結果を図11に示す。UV/O₃処理を

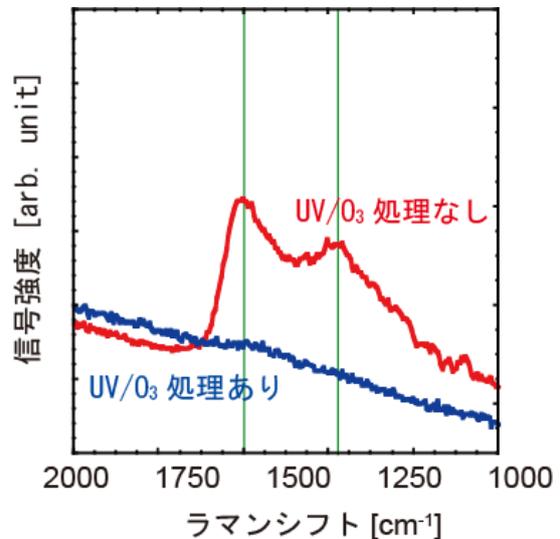


図11: UV/O₃処理後にアニールをおこなった試料のラマンスペクトル

施すことによって熱分解黒鉛の信号が消失する。これらの結果から、熱処理とは異なり、UV/O₃処理によってタンパク質殻の除去が可能であることがわかった。

以上の結果は、GaAs基板上に多量に吸着したInコアフェリチンに対する実験結果である。しかしながら、本研究で考えているプロ

セスでは、GaAs 基板上に 1 層以内で吸着している In コアフェリチンを対象としている。そこで、N₂ ガンで溶液を除去した試料に対して、UV/O₃ 処理をおこなった。

図 12 に、UV/O₃ 処理時間を変化させた試料の AFM 像から得られた In コアフェリチンの高さ変化を示す。初期段階（3.5 分以内）で

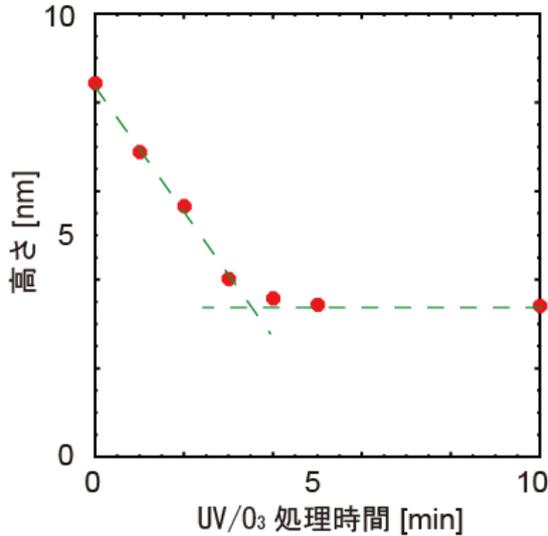


図 12: In コアフェリチン高さの UV/O₃ 処理時間依存性

は高さが単調に減少し、その後一定となることがわかる。つまり、4 分程度の UV/O₃ 処理によって、タンパク質殻が分解・除去されたと考えられる。

③GaAs 基板に対する UV/O₃ 処理の影響

N₂ ガンで溶液を除去した試料では、GaAs 基板が露出している面積が大きい。そこで、UV/O₃ 処理が GaAs 基板に与えるダメージについて検討した。

図 13 に、洗浄後の GaAs 基板に対して UV/O₃ 処理を施し、その後 OMVPE 装置で 500°C、H₂+As 雰囲気下でアニールをおこなった試料の AFM 像を示す。2 分程度までは、分子層ステップ

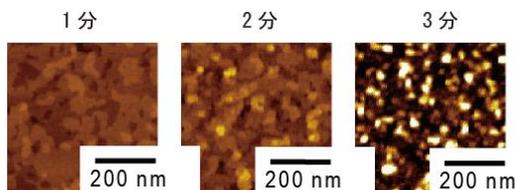


図 13: UV/O₃ 処理を施した後、アニールした GaAs 基板表面の変化

が観察され、UV/O₃ 処理のダメージを受けていないことがわかる。一方、3 分を越え、分子層ステップは観察されなくなり、試料表面が荒れていることがわかる。これは、UV/O₃

処理によって GaAs 基板表面が酸化されたことが原因であると考えられる。

④まとめ

フェリチンタンパク質殻の除去については、熱分解黒鉛の有無の点で、熱処理方法よりも UV/O₃ 処理方法の方が好ましいことがわかった。また、GaAs 基板上の溶液を N₂ ガンで除去した試料に対しては、4 分でタンパク質殻の除去が可能であることが明らかとなった。一方、GaAs 基板に対する UV/O₃ 処理のダメージは、3 分以上で顕著になる。今後は、両者の整合性を図ることが必要である。

(3) In₂O₃ の H₂ 雰囲気での還元

In コアフェリチンの In コアは、In 金属ではなく、In と O のアモルファス状態であると推測されている。したがって、最も簡単な O の除去方法としては、In と O のアモルファスを、As によって直接 InAs を形成することであるが、反応の自由エネルギーから推測すると、直接 InAs を形成することはできない。一方、OMVPE 装置では H₂+As 雰囲気を用いるため、H₂ により In コアを還元し、その後 In を As 化し InAs を形成する 2 段階プロセスであれば可能である。（なお、反応として 2 段階であればよく、ガス供給プロセスを 2 段階にする必要はない。）金属 In が As 化することは、これまでの液滴ヘテロエピタキシー法の実験から確認されている。そこで、In コアの代わりに In₂O₃ 多結晶基板を用いて H₂ 雰囲気による還元が可能か否かを検討した。

図 14 に、500°C、H₂ 雰囲気下で熱処理する前後の外観を示す。明らかに試料の色が変化し

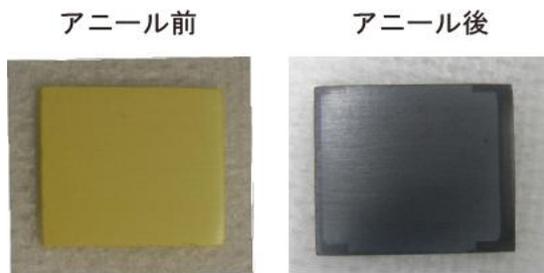


図 14: アニールによる In₂O₃ 基板の変化

ていることがわかる。さらに、電気抵抗を測定したところ、熱処理前は 66.6 Ω であったものが、熱処理後は 4.8 Ω へと減少した（同じサイズの金属 In は 0.4 Ω）。これらの結果から、500°C、H₂ 雰囲気での熱処理により、In₂O₃ 多結晶基板が還元されている可能性が高いことがわかった。

(4) 本研究のプロセスによる GaAs 基板上 InAs 量子ドットの作製

以上の (1)～(3) の結果より、十分最適化されていない点もあるが、各プロセスが実現可

能であることがわかった。そこで、これらのプロセスを全ておこなうことにより、本研究の最大の目的である、In コアフェリチンを用いた GaAs 基板上的 InAs 量子ドットの作製を試みた。具体的な作製条件として、

- ・ In コアフェリチン溶液を GaAs 基板に滴下し 5 分静置後 N₂ ガンで溶液を除去
- ・ 125°C、2 分間の UV/O₃ 処理
- ・ OMVPE 装置で、500°C、H₂+As 雰囲気下で熱処理

作製した試料、In コアフェリチンに代えてアポフェリチン（コアの無いフェリチン）を用いた試料、GaAs 基板を同じ条件で熱処理した試料の AFM 像を図 15 に示す。AFM 像を比較

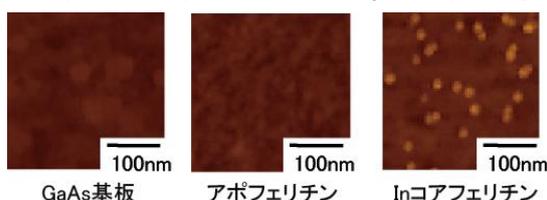


図 15: UV/O₃ 処理後に熱処理した試料の AFM 像

すると、In コアフェリチンを用いた場合のみ、ドット構造が観察される。つまり、このドット構造は In コアフェリチン由来である。ドット構造の平均高さは 3.2nm、平均直径は 26.5nm、密度は $3.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ である。

次に、77K でのフォトルミネッセンス (Photoluminescence; PL) 測定結果を図 16 に示す。図 16 には、GaAs 基板を UV/O₃ 処理後

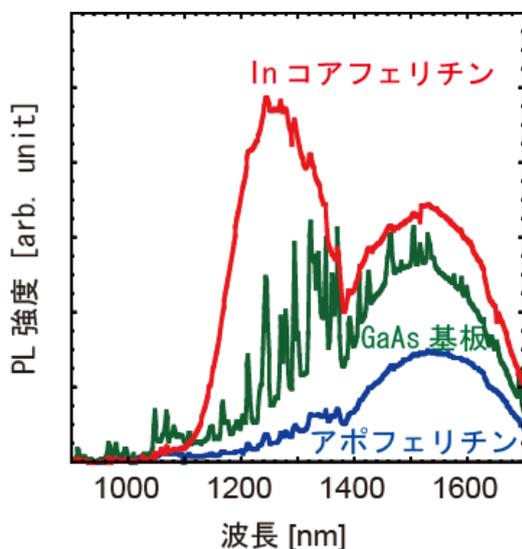


図 16: UV/O₃ 処理に熱処理した試料の PL スペクトル

熱処理した試料、In コアフェリチンに代えてアポフェリチンを用いた試料についての PL スペクトルも併せて示す。図 16 から、In コ

アフェリチンを用いた場合のみ、1200nm 付近にブロードな発光が観察される。これは、よく報告されている GaAs 基板上 InAs 量子ドットの発光波長帯に近い。

これらの結果から、本研究のプロセスにより、In コアフェリチンに由来する、発光するナノ構造の作製に成功した。

(5) まとめ

本研究では、In コアフェリチンと液滴ヘテロエピタキシー法を融合することにより、GaAs 基板上 InAs 量子ドットの作製を試みた。

GaAs 基板上的 In コアフェリチンの吸着、タンパク質殻の除去、In₂O₃ の H₂ 雰囲気下での還元、という各要素プロセスについて検討した。それぞれのプロセスは、まだ最適化の余地が残されているものの、原理的には十分実現可能であることが明らかとなった。

そして、各プロセスの条件を総合し、全てのプロセスを施すことによって、In コアフェリチンに由来するナノ構造の形成を確認し、さらに、このナノ構造に起因する発光を得た。これは、本研究のプロセスによって InAs 量子ドットが形成されることを強く示唆しており、今後、InAs が形成された直接的な証拠を得るための実験をおこなう。

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)

[その他]

研究協力者である大学院生による発表

(吉田健太, "In コアフェリチンを用いた GaAs 上 InAs 量子ドット作製プロセスの確率", 文部科学省知的クラスター創成事業 (第 II 期) 東海広域ナノテクものづくりクラスター「表面機能化による先進ナノ部材の開発」第 1 回研究発表・討論会、平成 21 年 3 月 21 日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渚 真悟 (FUCHI SHINGO)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 60432241

(2) 研究協力者

吉田 健太 (YOSHIDA KENTA)
名古屋大学・大学院工学研究科結晶材料工学専攻・大学院生

吉岡 毅 (YOSHIOKA TSUYOSHI)
名古屋大学・工学部物理工学科・大学生