

論文内容の要旨

博士論文題目

フェリチンナノコアの還元による Fe ナノクリスタル形成とメタルナノクリスタルメモリへの応用

氏名 松村 貴志

(論文内容の要旨)

本研究ではフェリチンタンパク質を用い、バイオナノプロセスに基づいた NC フローティングゲートメモリーの作製を目的とし、酸化防止膜中にフェリチンコアを埋め込み還元処理を行う方法を提案し、実際にその方法を用いて作製した Fe-NC メモリデバイスの電荷充放電特性の確認を行っている。

第2章では Fe 内包フェリチンの標準的な調整法と Fe フェリチンの SiO₂ 基板上への直接吸着についての検討を行った。TEM 観察より、Fe が内部に full-load したフェリチンが得られたことを確認した。また SEM 観察により、4mg/ml の Fe フェリチン溶液を用い、リンス操作を入れず SiO₂ 基板上へ直接吸着させることで、 7.7×10^{11} dot/cm² の高密度な吸着が可能であることを示した。また、還元処理後の再酸化を防ぐため、フェリチンコアを a-Si 薄膜中に埋め込み、異種金属間の酸化物生成標準エネルギー差を利用することでコアを還元する手法を提案した。

第3章では、第2章とは異なるアプローチとして SiO₂ を再酸化防止膜として使用し、フェリチン酸化鉄コアを SiO₂ に埋め込んだ状態で還元する手法を提案した。Si 基板上に配列した酸化鉄コア上に SiO₂ を堆積し、還元性ガスである水素雰囲気下で熱処理を行った結果、800°Cまで温度を上げることによりコアをほぼ完全に還元することが可能である事が示された。断面 TEM 解析により、800°C熱処理後においても Fe コアの形状が保持されていることが確認された。

第4章では実際のデバイスプロセスにおいて必要不可欠となる高品質なコントロール酸化膜を得るため、PECVD を用いた SiO₂ 堆積条件の最適化を検討した。さらに、これまでの実験結果から得られた知見をもとに、Fe-NC メモリ構造を作製し、NC への電荷の充放電を確認した。

この結果は金属酸化物の酸化状態をコントロールすることでメモリノードの仕事関数を制御できることを示しており、還元処理を積極的に活用した新しいアプローチのメモリ設計が可能であることを示唆している。今後様々な金属酸化物 NP に対し、本研究を積極的に適用したメタル NC メモリデバイスへの応用可能性が期待される。

(論文審査結果の要旨)

生体超分子であるフェリチンは、直径 12nm のケージタンパクの一種で、直径 7nm の酸化鉄コアを内包している。本研究ではメタルナノドットメモリデバイス作製プロセスに用いるナノブロックとしてこのフェリチンタンパクに着目した。この鉄コアを不揮発性メモリの良質な電荷保持ノードとして用いるためには、コアを還元し改質することが重要である。そこで、本研究では酸化鉄コアを酸化防止膜で保護した状態で還元処理を施し、それにより形成したナノドットを用いてメタルナノドットメモリを作製することを試みた。

3nm の熱酸化膜を形成したシリコン基板の上に、フェリチンを単層で吸着させた後、UV オゾン処理により外殻のタンパクを除去した。酸化鉄コアの還元方法としては、①酸化防止膜としてコア上に堆積したアモルファスシリコン(a-Si)薄膜による、金属間の酸化物生成標準自由エネルギー差を用いた還元法、②酸化防止膜としてコアを SiO₂ 薄膜に埋め込んで水素雰囲気中熱処理を行う還元法の 2つの方法を試みた。また、還元により形成した金属 Fe-ナノドットを電荷保持ノードとするメタルナノドットメモリ構造を作製し、ナノドットへの電荷注入特性を評価した。

ゲート絶縁膜を兼ねる SiO₂ 薄膜を酸化防止膜としてコア上に堆積した後、水素雰囲気中で熱処理を行うことによりコアの還元を試みた。300°C以上の熱処理において還元中間体(Fe₃O₄ 等)及び金属鉄のピークが現れ始め、処理温度上昇に伴い金属鉄のピーク強度が増加し、800-900°Cにおいてコアは完全に還元され金属鉄ナノドットが形成された。断面 TEM 解析による NC の形状及び組成評価より、800°C熱処理後においても、Fe-ナノドットの形状、及び配列が保持されていることが確認された。

フェリチンコアを異なる温度で還元処理したナノドットメモリデバイス(FGMOS キャパシタ)を作製し、容量-電圧(C-V)測定を行った。得られたC-V曲線にはナノドットへの電荷の充放電を示すヒステリシス(メモリウィンドウ)が観測された。これは、ナノドットメモリにおいてフェリチンコアを電荷保持ノードとして利用可能であることを示すものである。また、メモリウィンドウサイズや、電荷注入の閾値が還元処理温度により異なる傾向を示した。これらの値はナノドットの仕事関数(又は電子親和力)の大きさに依存することから、処理温度により異なる仕事関数を持つ還元中間体ナノドットが形成され、電気特性に影響を及ぼしていると考えられる。

この結果はナノドットの還元状態をコントロールすることで電荷保持ノードの仕事関数を制御できることを示唆しており、還元処理を積極的に活用した新しいアプローチのメタルナノドットメモリ設計を可能にすると考えられる。このように本論文は、自己組織化機能をもつバイオ系材料の半導体デバイスに応用できる可能性を示したものであり、審査員一同は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。