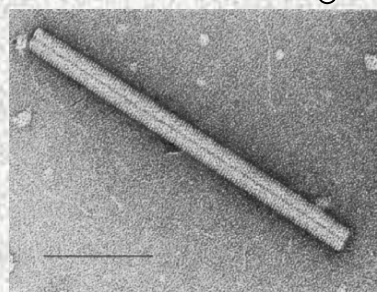
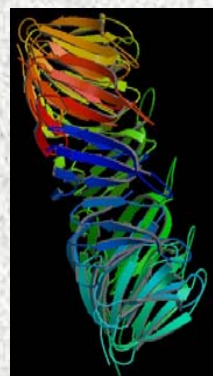
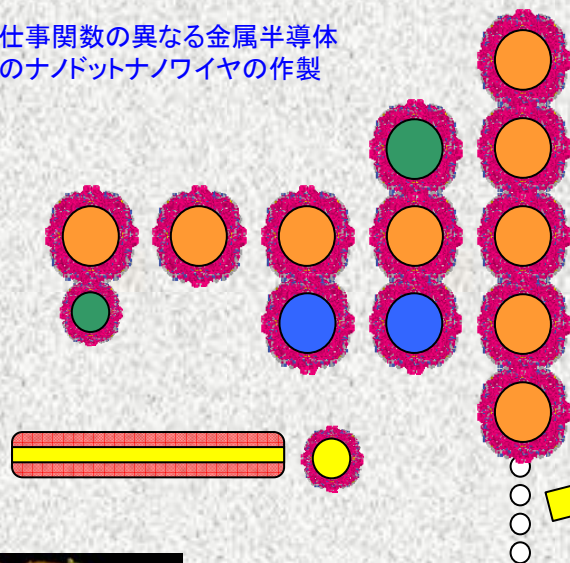


# バイオナノプロセス：タンパク質 による無機ナノ機能構造作製

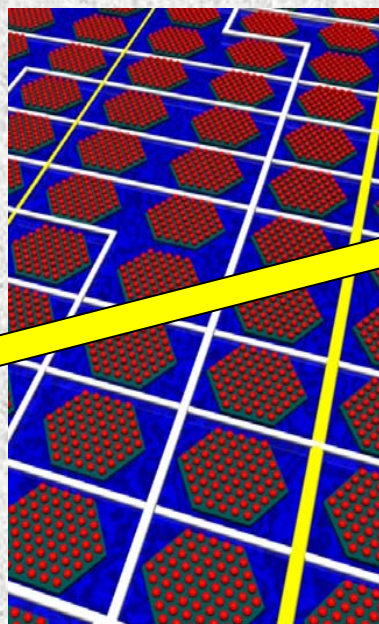
奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学  
松下電器連携講座  
山下 一郎

# バイオのナノテクノロジーを利用する

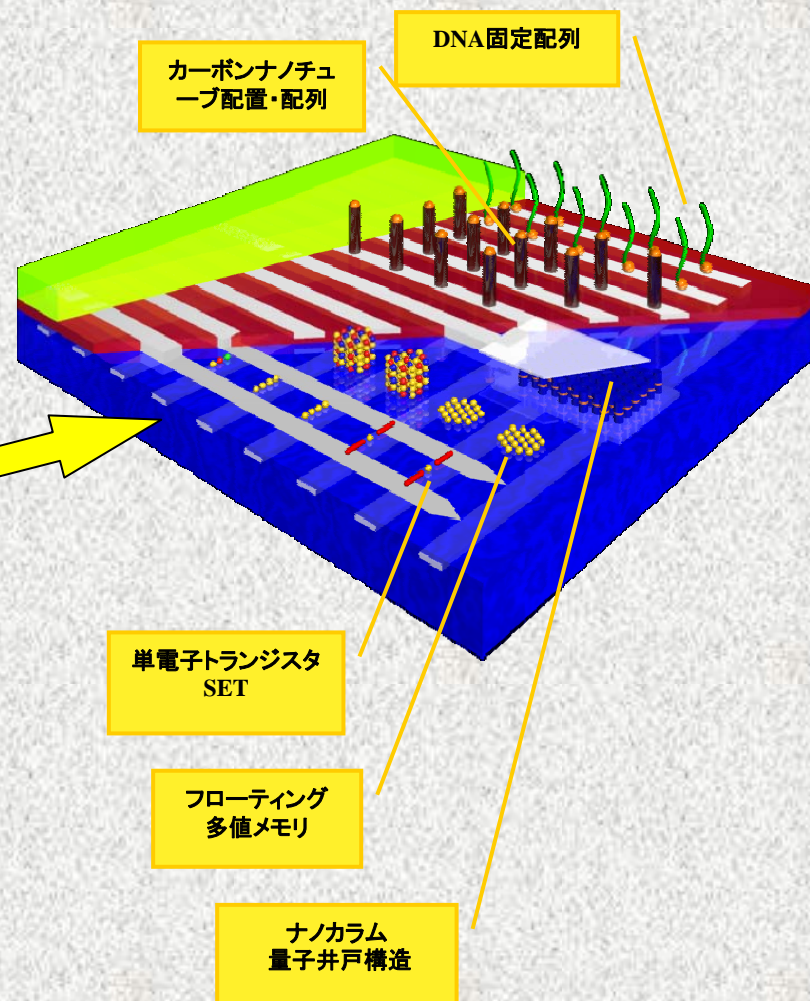
仕事関数の異なる金属半導体のナドットナノワイヤの作製



遺伝子工学を用いたタンパク質改質、人工タンパク質



電子元素の任意配置





# バイオのナノテクノロジーを利用する

仕事関数の異なる金属半導体のナドットナノ構造の形成

① **バイオナノブロック**: ナノの世界で均一で量子効果素子に不可欠

② **バイオミネラリゼーション**: バイオと無機テクノロジーとの接点

タンパク質を用いたタンパク質改質、人工タンパク質

③ **自己組織化ボトムアップ技術**  
100nm以下のナノ構造構築に不可欠

電子エレメントの任意配置

DNA固定配列

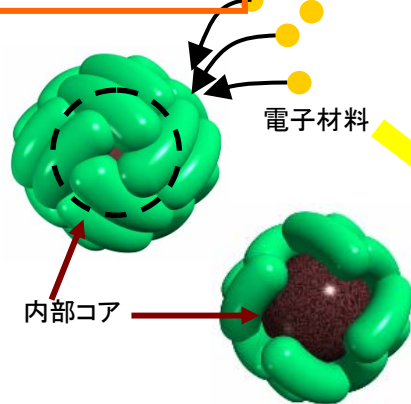
カーボンナノチューブ配置・配列

単電子トランジスタ SET

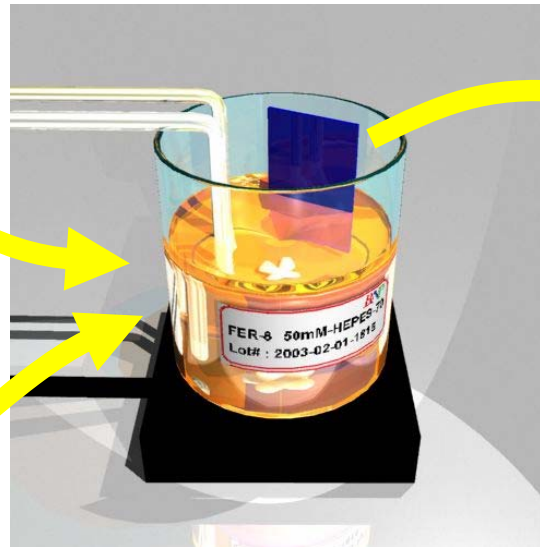
ナノエレクトロニクス  
デバイス作製の  
新コンセプト

# 戦略：バイオのナノテクノロジーを利用する。

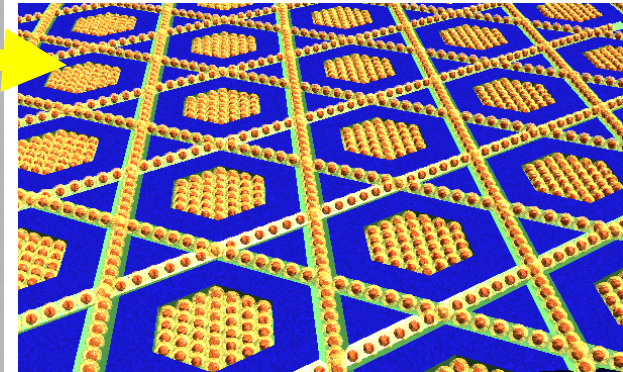
均一ナノ粒子



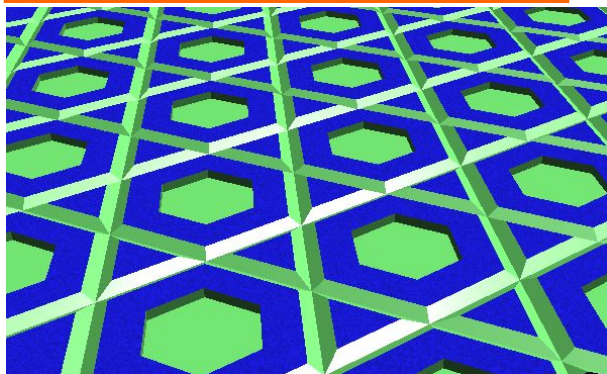
ビーカーケミストリー



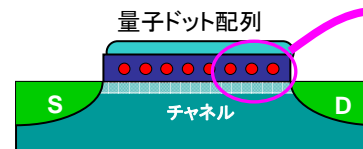
自己組織化ナノドット配列



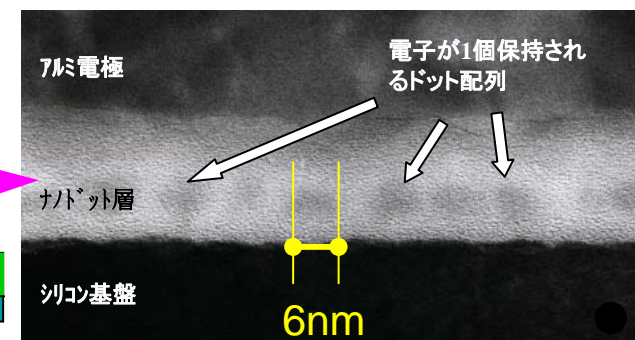
基板パターンニング処理



量子効果  
デバイス



断面TEM写真



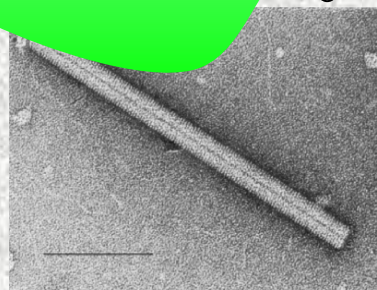
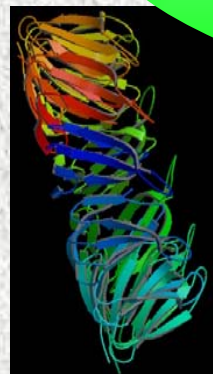


# Bio Nano Process

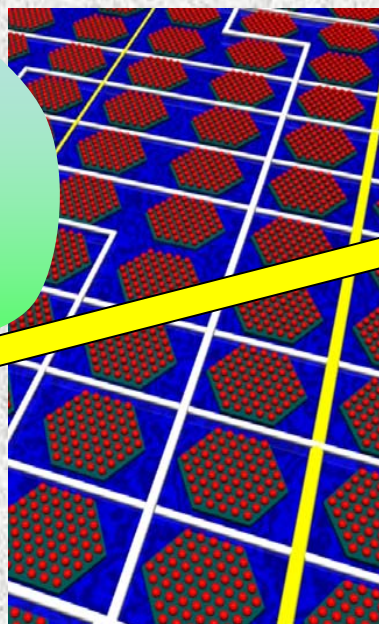
タンパク質で無機材料ナノ構造を作製する→電子デバイスキーコンポーネント

仕事関数の異なる金属半導体のナドットナノワイヤの作製

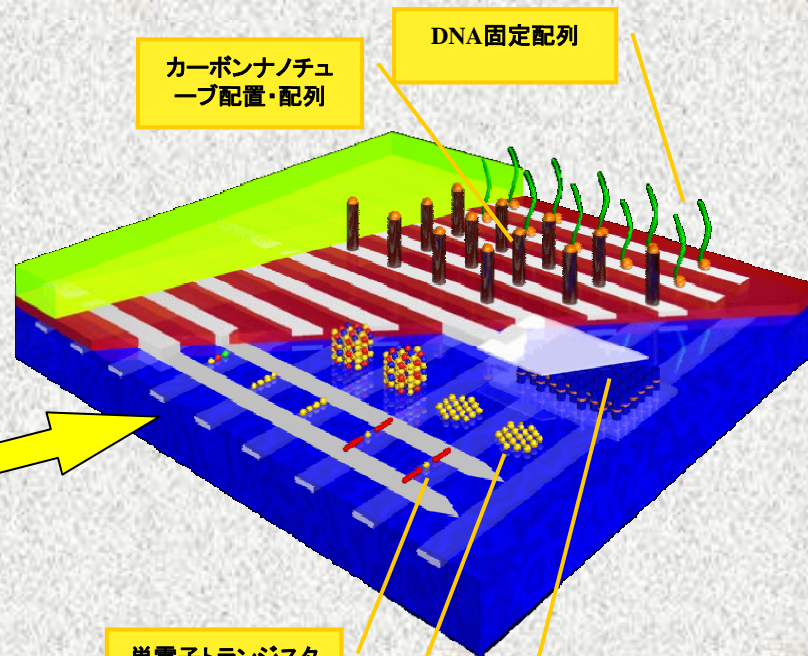
Biomaterialization  
生体無機材料析出



遺伝子工学を用いたタンパク質改質、人工タンパク質



電子元素の任意配置



カーボンナノチューブ配置・配列

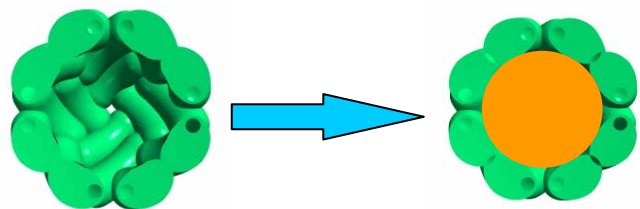
DNA固定配列

単電子トランジスタ SET

フローティング多値メモリ

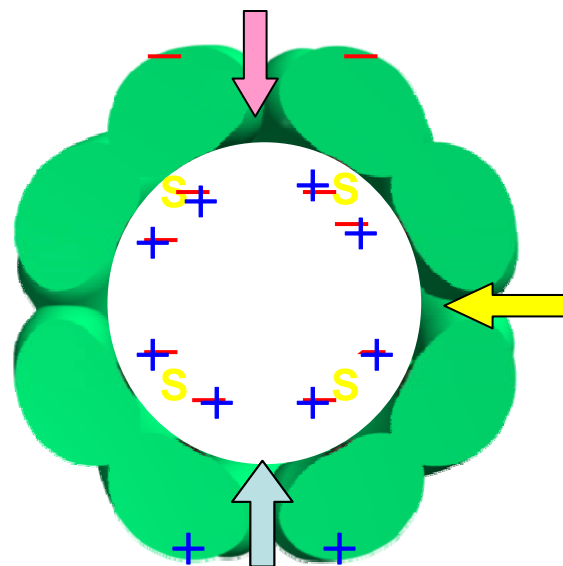
ナノカラム量子井戸構造

# 生物無機材料析出を利用したナノ粒子作製



かご状: フェリチン, Dps  
チューブ状: TMV, TRAP

プラスイオン  
 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$



マイナスイオン  
 $\text{AuCl}_4^-$ 、 $\text{PtCl}_4^{2-}$

プラス+マイナスイオンの空洞内反応

$\text{CdSe}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{FePt}$

Material	Work function (V)
Mn	4.08
Zn	4.33
Fe	4.60
Co	4.97
Au	5.10
Ni	5.22
Pt	5.63

- 内外をつなぐチャネルの直径の調節。
- 遺伝子操作による内表面の無機材料の核形成部位アミノ酸の部位特異的置換

# バイオミネラリゼーションの例: CdSe

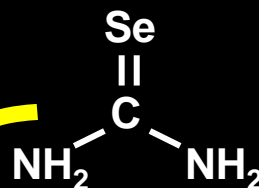
Slow chemical reaction system utilizing  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$  & Selenourea

Apoferritin  
0.5mg/mL

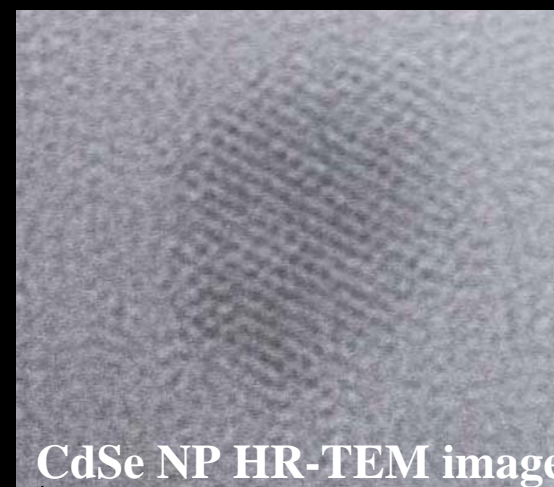
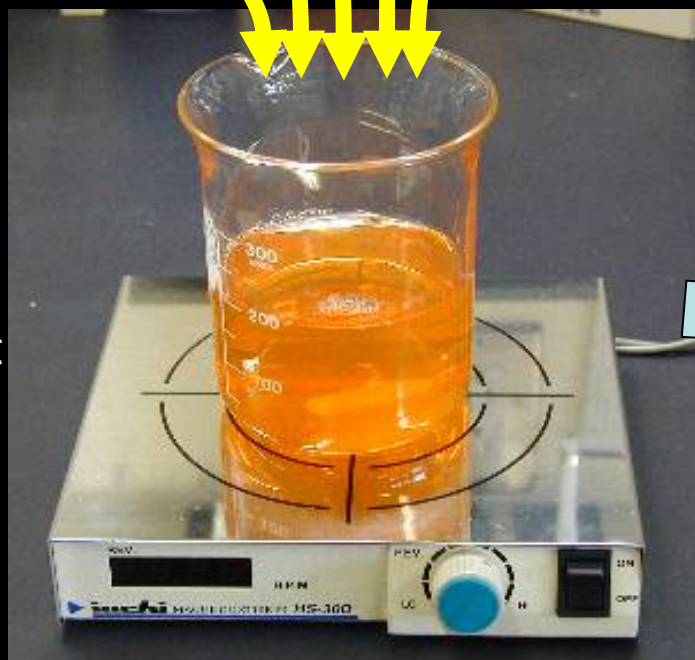
1-3mM  
 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$

40mM  
 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

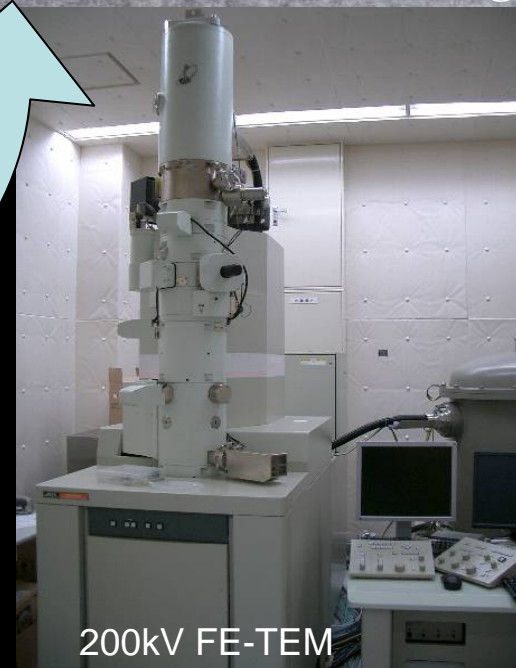
Ammonia water  
pH-adjust ~8.0



Overnight  
reaction



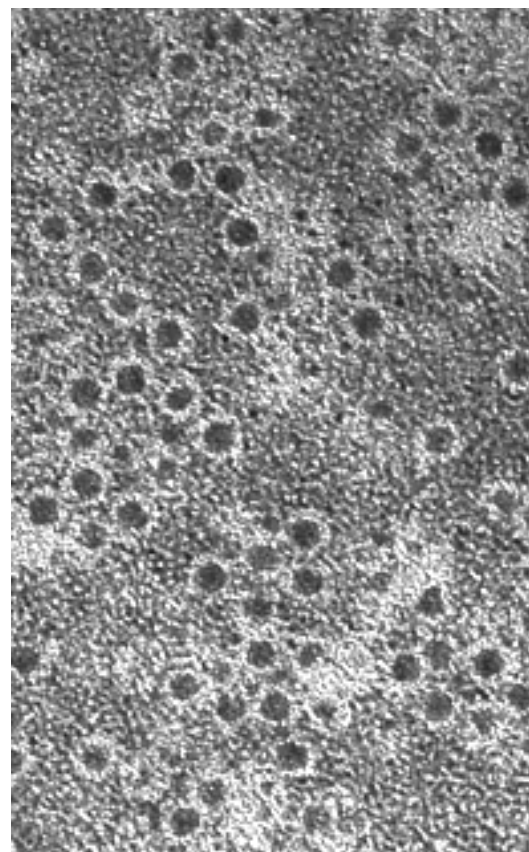
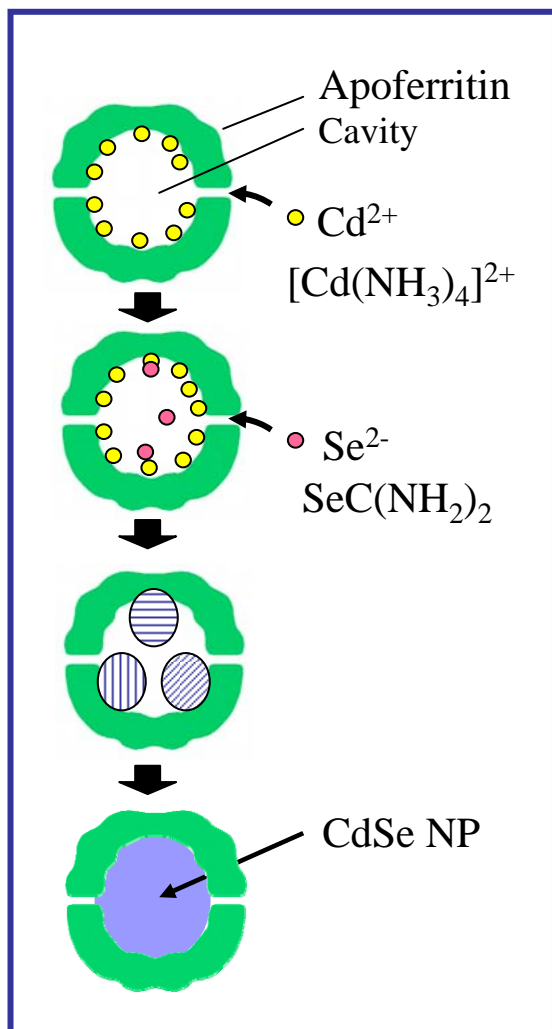
CdSe NP HR-TEM image



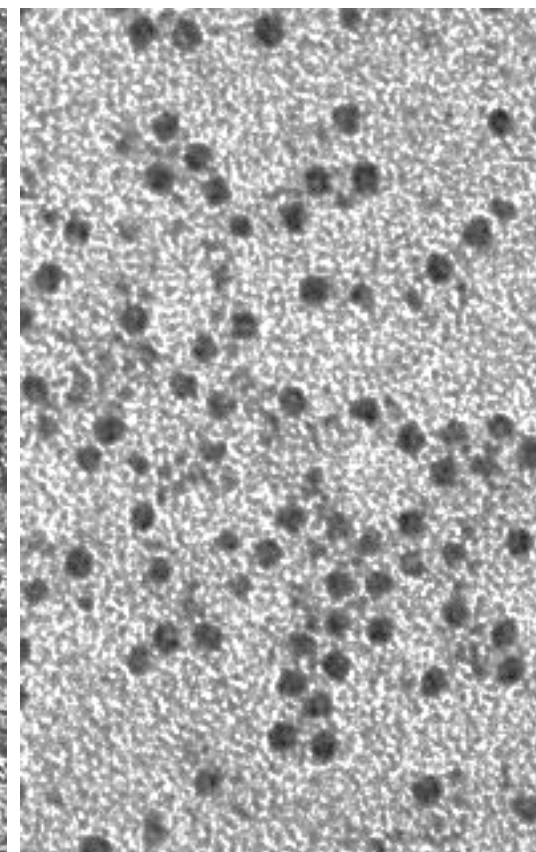
200kV FE-TEM



# TEM images of CdSe NPs synthesized in the apoferritin



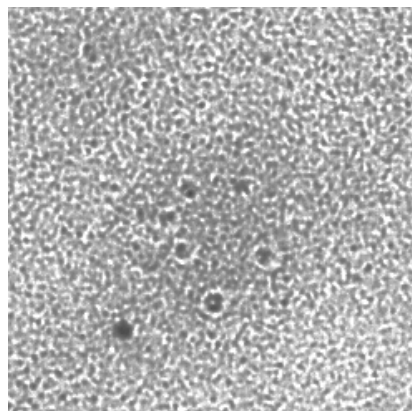
Stained by aurothioglucose



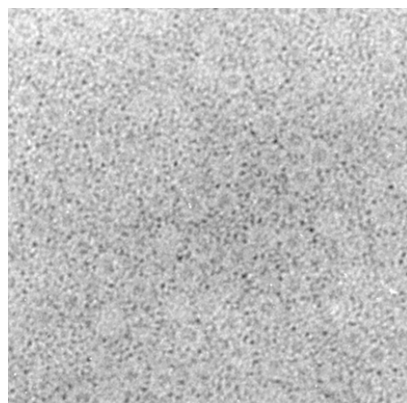
without staining



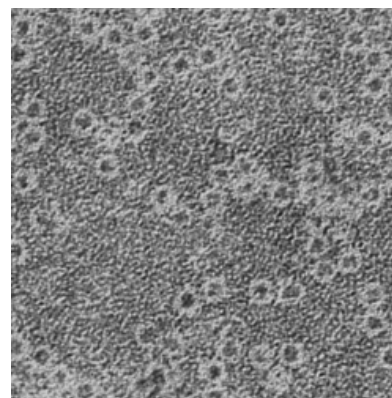
# A Gallery of the synthesized cores



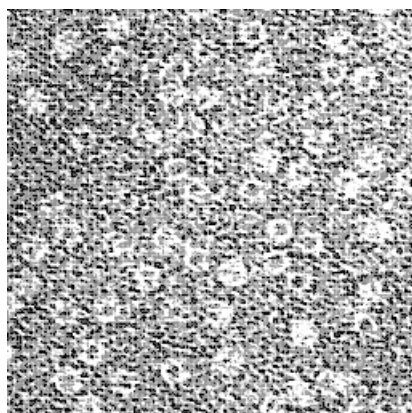
Co Core



Ni Core



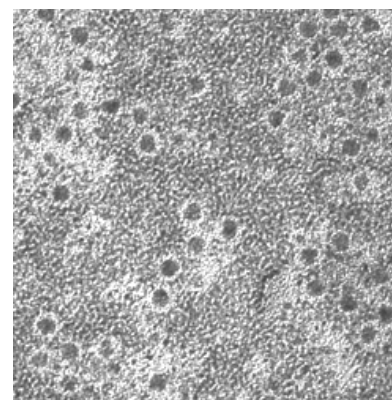
ZnSe Core



Cr Core



InO<sub>x</sub> Core



CdSe Core

Others

- CoPt,
- Several compound-semiconductors
- Cu(OH)<sub>x</sub>
- ZnO

TEM images were taken with aurothioglucose which could not stain the cavity.

# Bio Nano Process

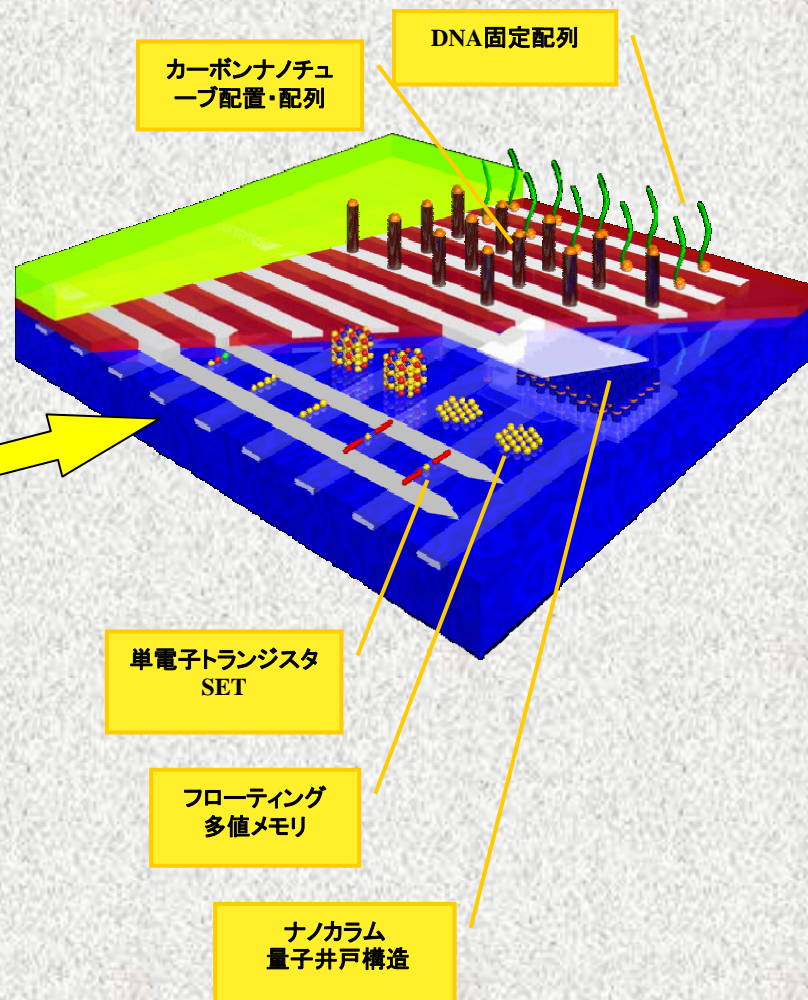
タンパク質で無機材料ナノ構造を作製する→電子デバイスキーコンポーネント

仕事関数の異なる金属半導体のナドットナノワイヤの作製



電子エレメントの任意配置

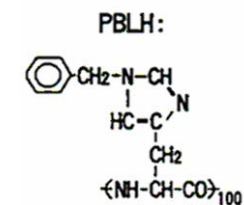
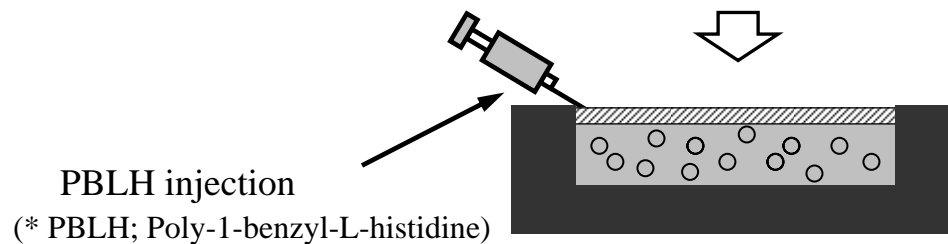
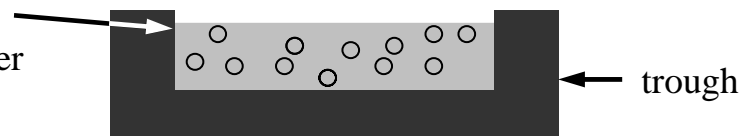
遺伝子工学を用いたタンパク質改質、人工タンパク質





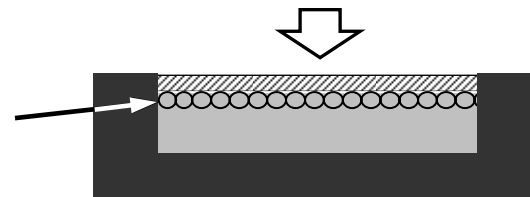
# PBLH method

Ferritin solution  
Ferritin 20-40  $\mu$ g/ml  
+20mM phosphate buffer  
**pH5.8** +20mMNaCl

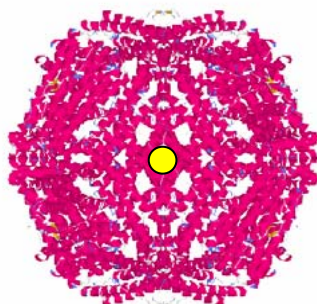
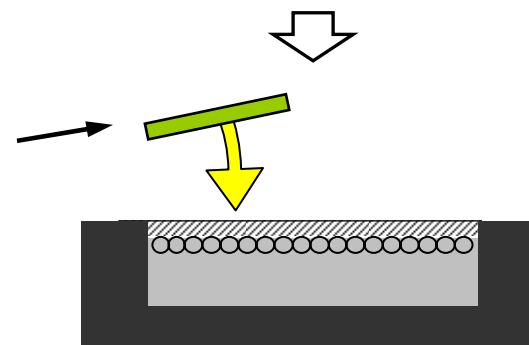


38°C Annealing

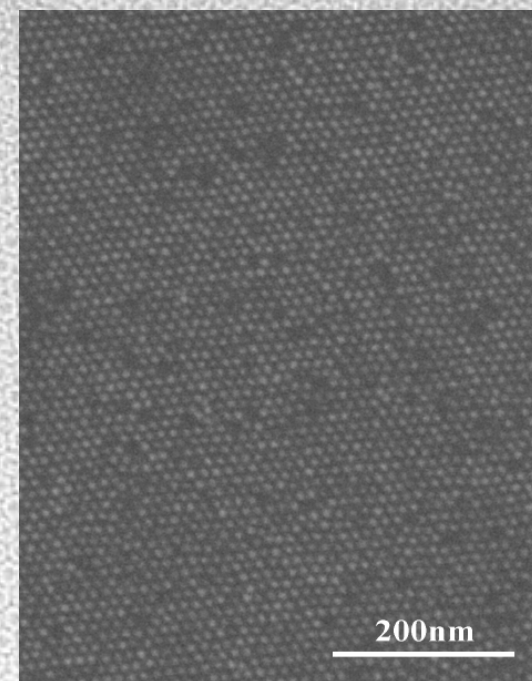
2D Xtal  
ferritin  
molecules



Si wafer treated under  
HMDS atmosphere.  
Hydrophobic surface



# PBLH法で作製されたタンパク質2次元結晶



シリコン基板上に転写されたフェリチン2次元結晶  
 $10^{12}/\text{cm}^2$   $\Phi 7\text{nm dot}$

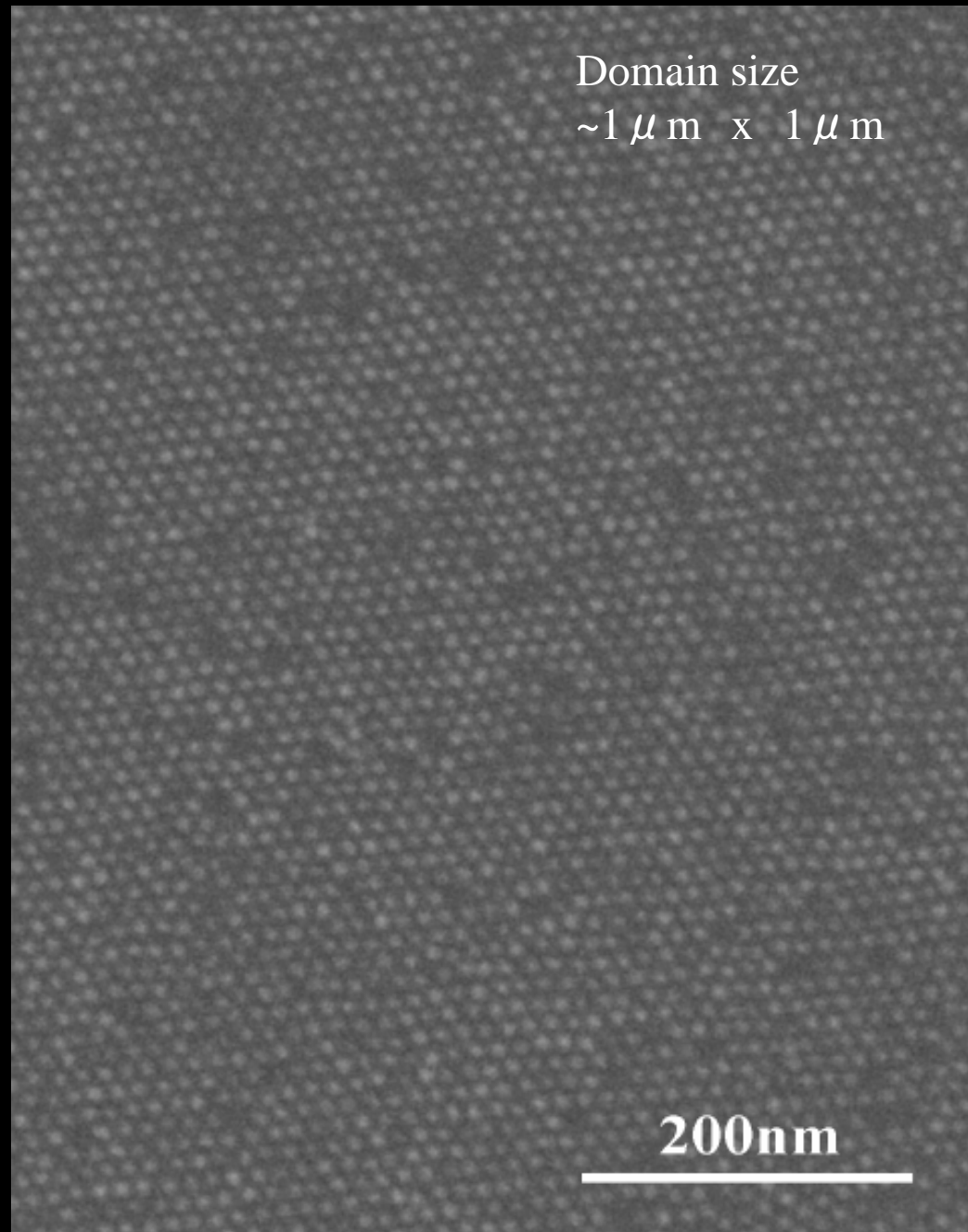


*SEM image of  
a ferritin array  
transferred  
onto Si surface*

$10^{12}/\text{cm}^2$

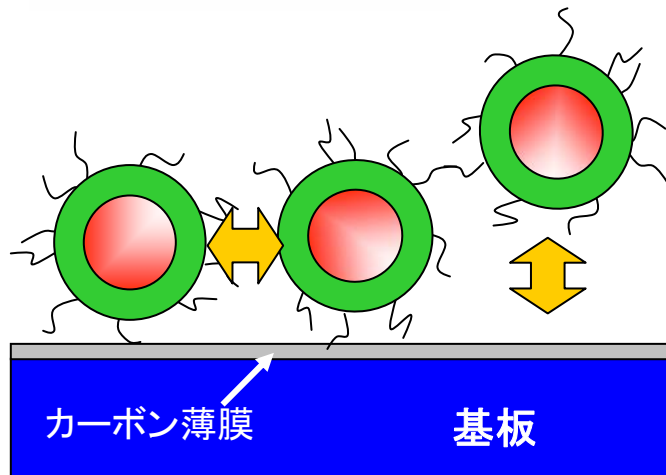
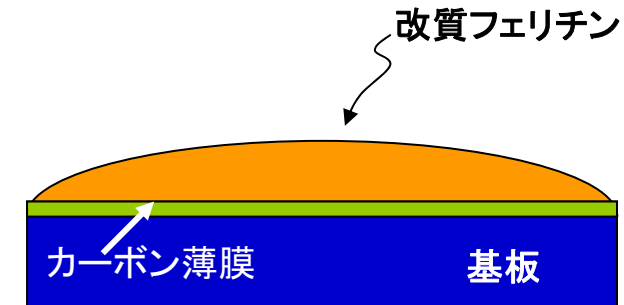
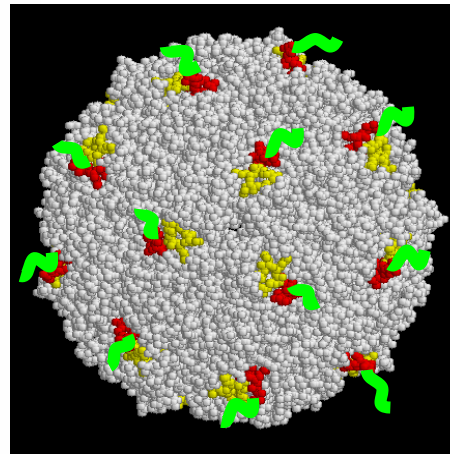
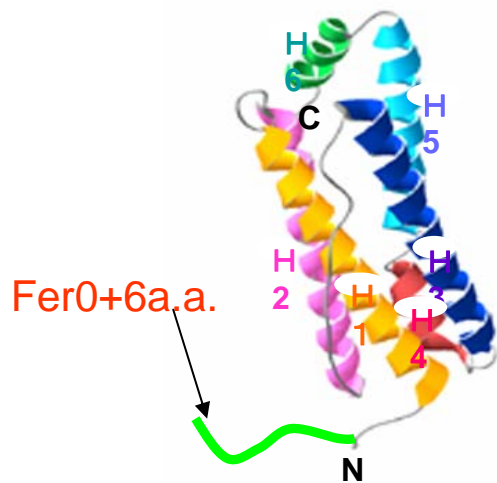
$\Phi$  7nm dot

Yamashita, I., "Fabrication  
of a Twodimensional Array  
of Nano-particles Using  
Ferritin " *Thin Solid Films*.  
Vol. **393** (2001) 12-18

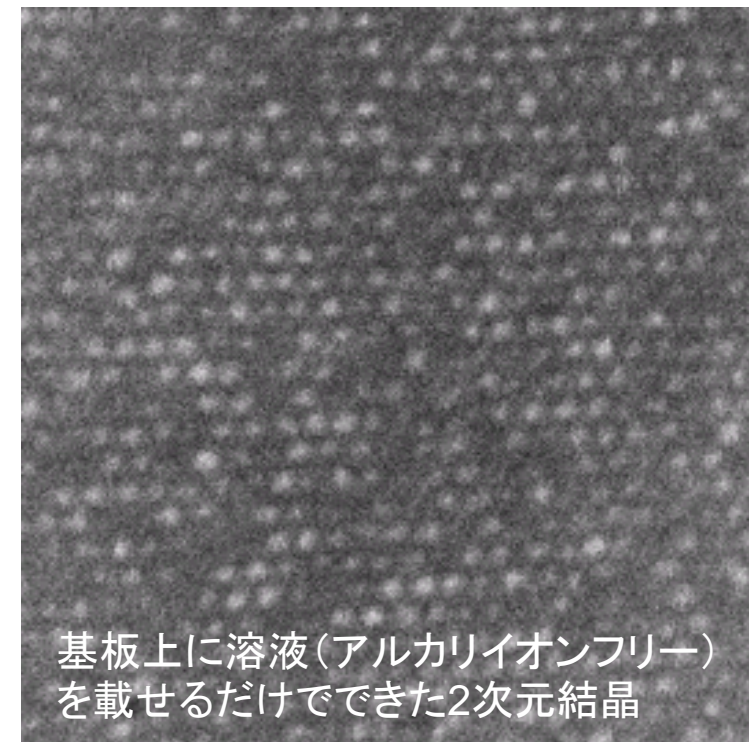


# 弱疎水性結合モチーフ(DFYSSPYEQLF)による基板上への直接2次元結晶化の実現

BNP



フェリチン間疎水的相互作用引力(外表面でモチーフ提示)  
フェリチン-基板間の特異的相互作用(モチーフ間)

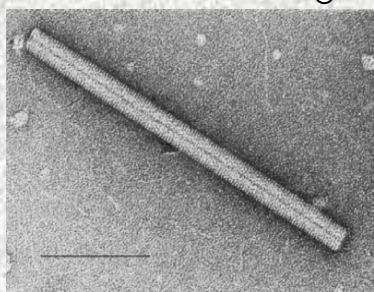
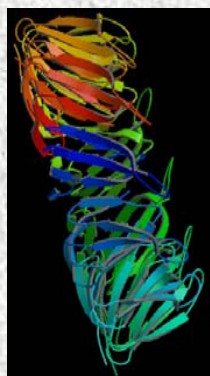
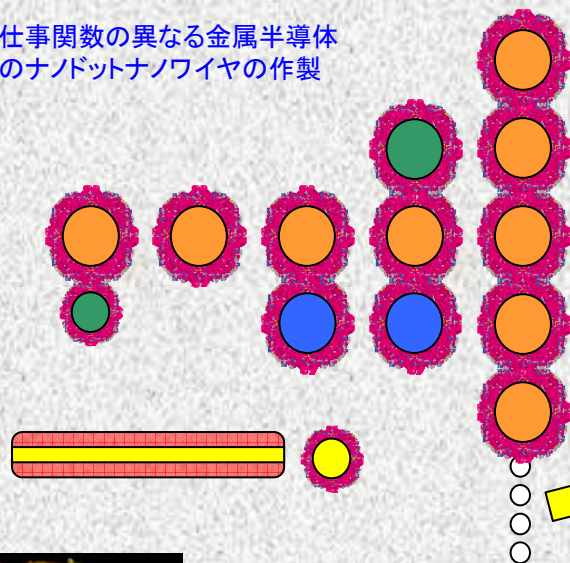




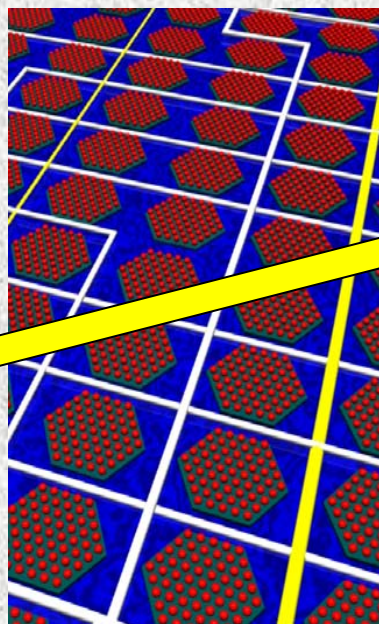
# Bio Nano Process

タンパク質で無機材料ナノ構造を作製する→電子デバイスキーコンポーネント

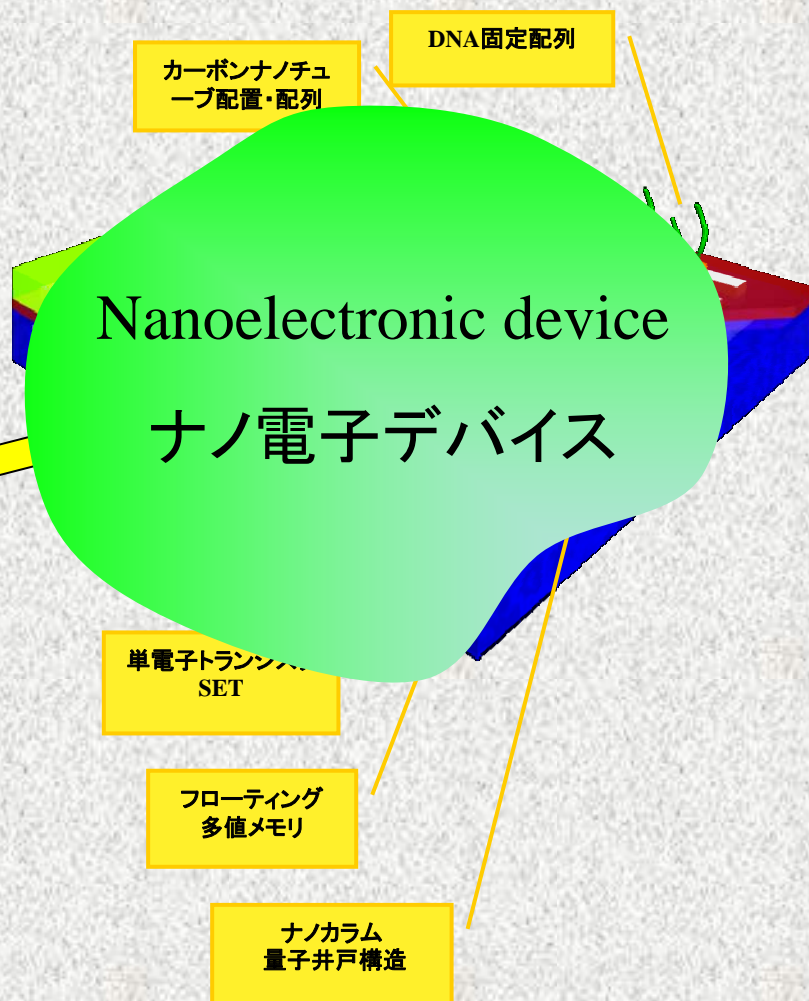
仕事関数の異なる金属半導体のナドットナノワイヤの作製



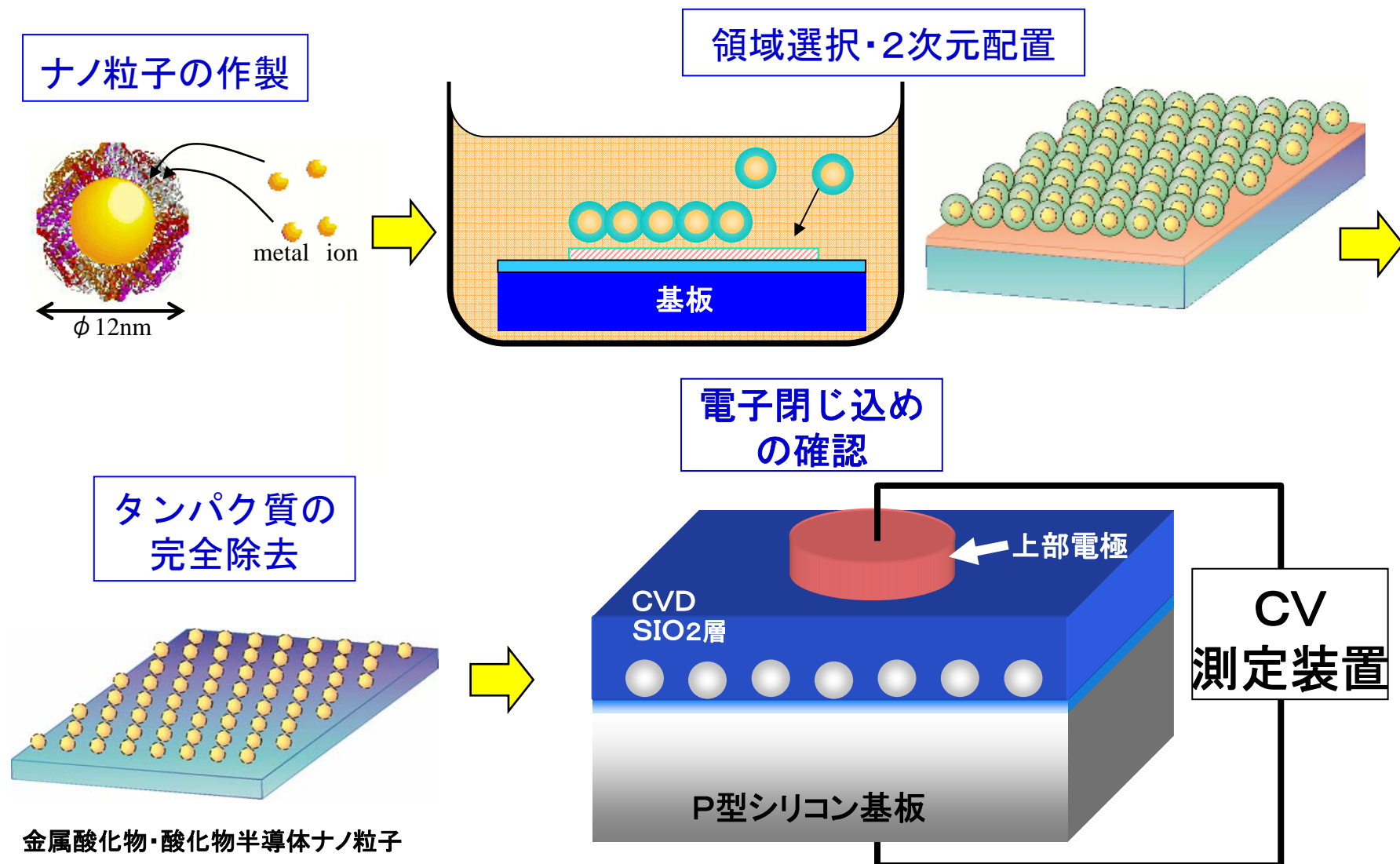
遺伝子工学を用いたタンパク質改質、人工タンパク質



電子エレメントの任意配置

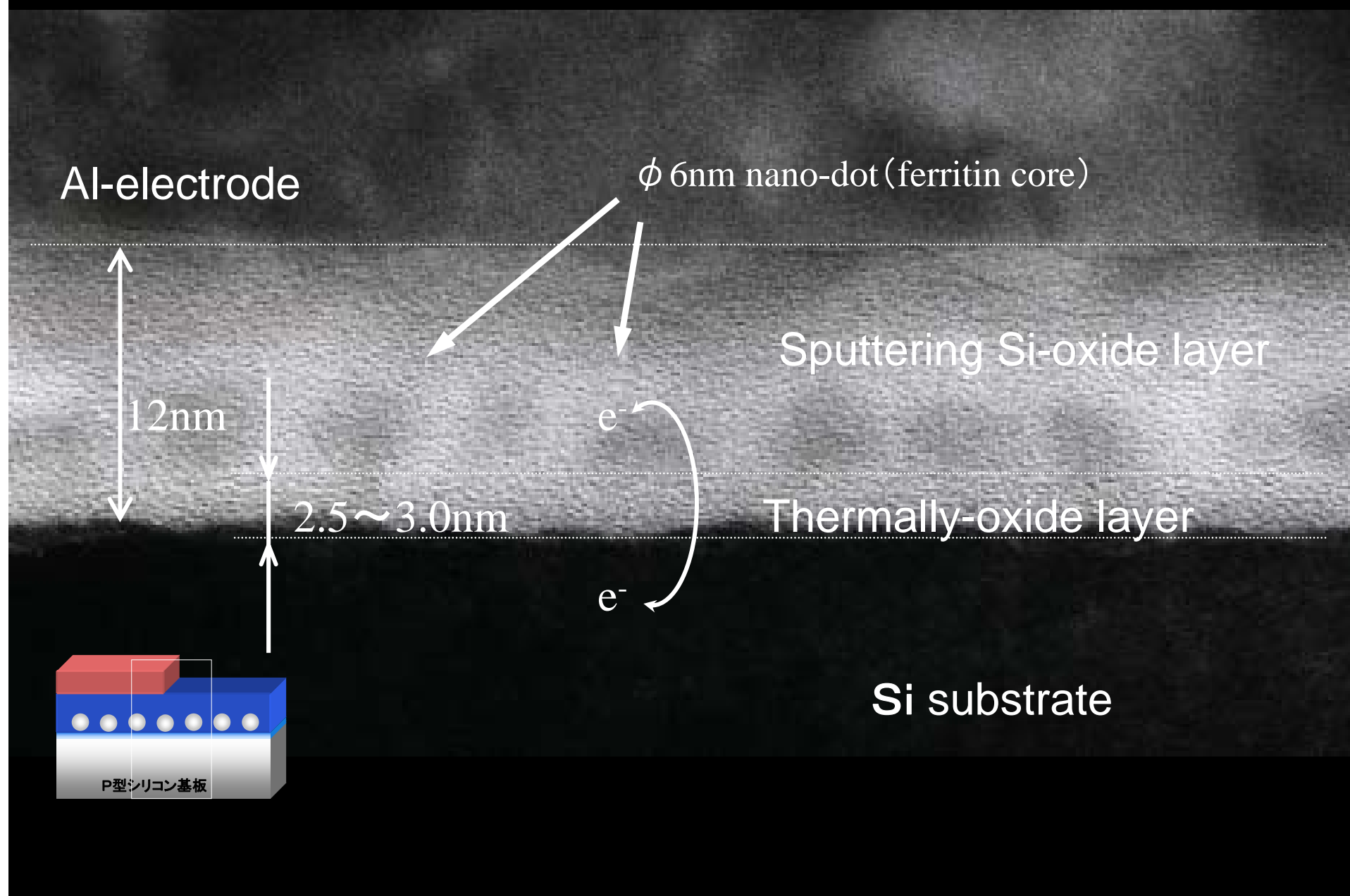


# バイオで作製し配置したナノ粒子の 電子閉じ込めの確認

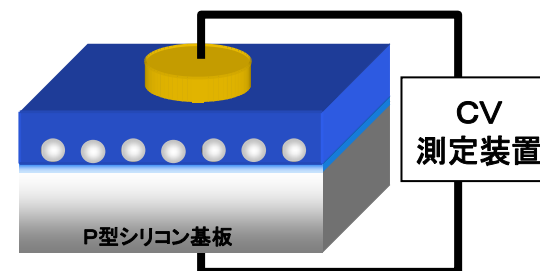
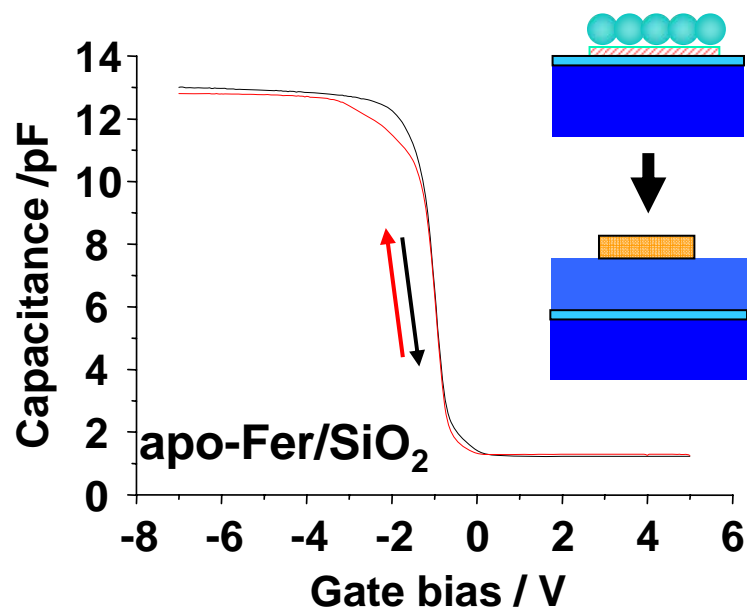
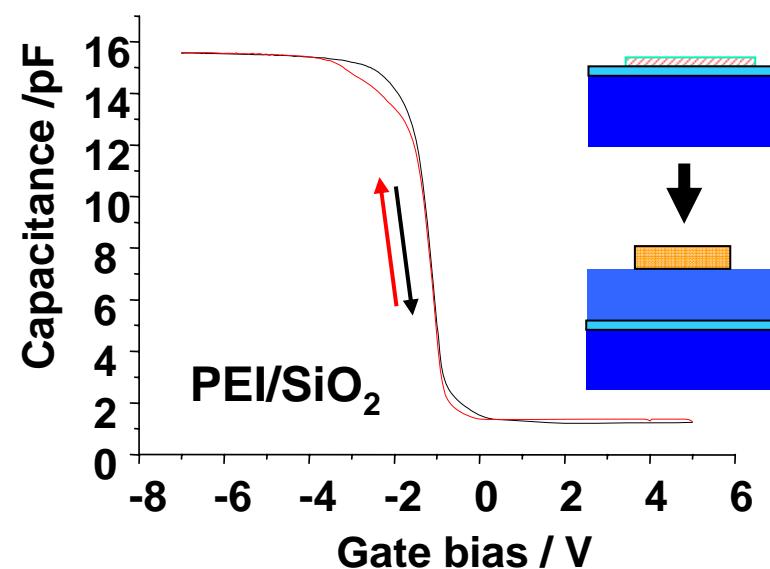
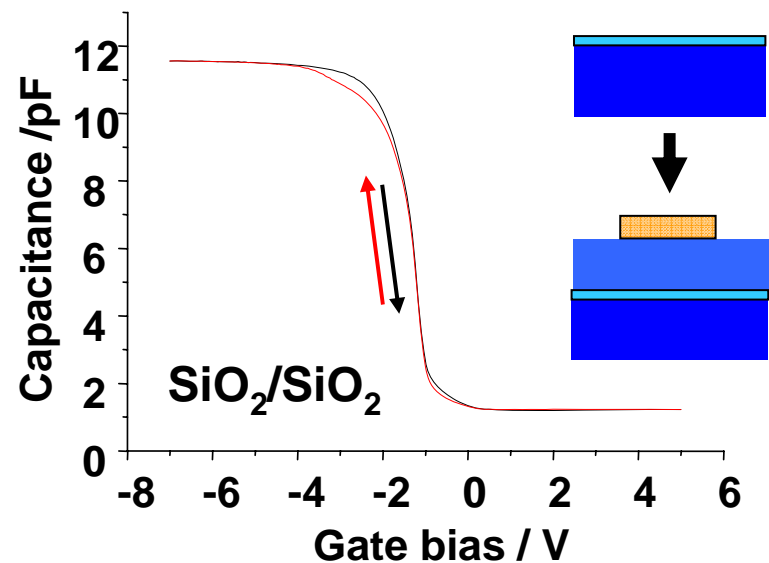




## TEM image of Bio nano dot capacitor



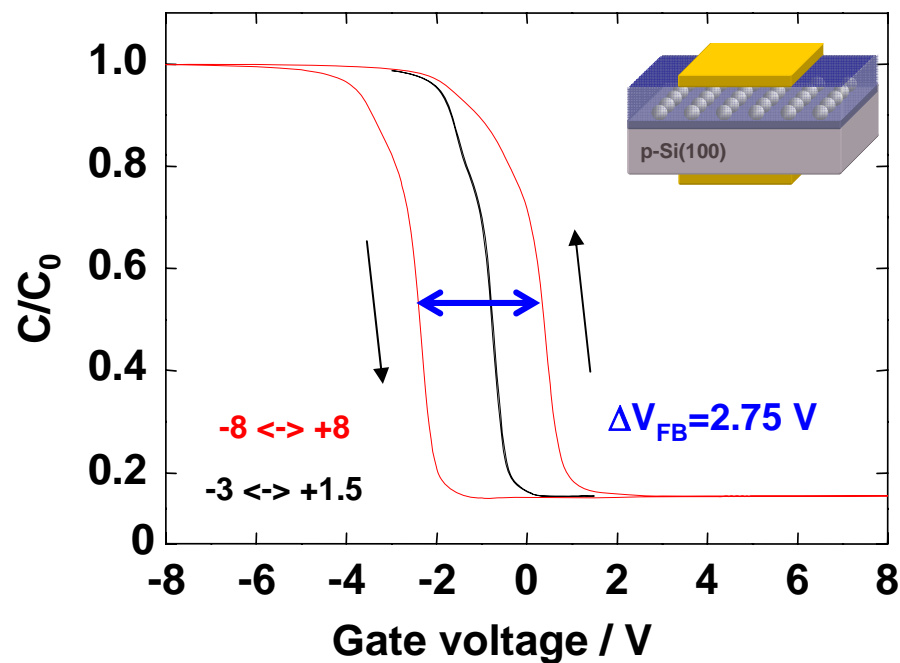
# CV characteristics of “blank” MOS capacitor



Frequency: 1M Hz  
Electrode diameter: 100 um  
Delay time: 0.2 sec  
Step voltage: 40 mV

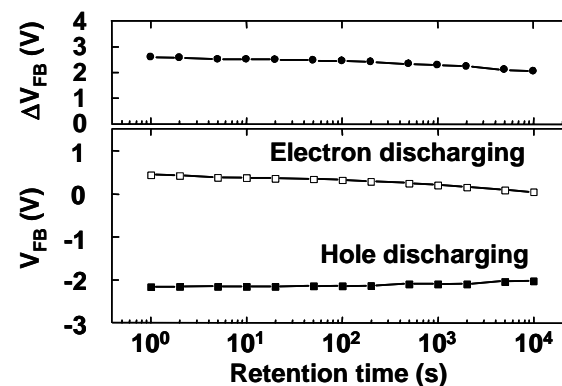


# $V_{FB}$ change in CV curve

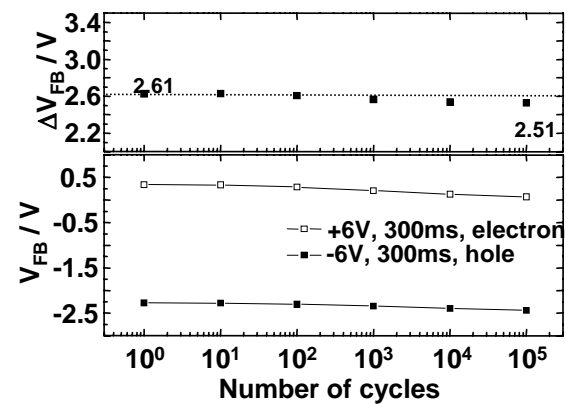


Core:  $\text{Co}_3\text{O}_4$   
 Substrate: epi p-Si coated w/ PEI  
 Tunnel oxide: 3nm thermal oxide  
 $T_{ox}$ : 20nm,  $\phi_e$ : 100  $\mu\text{m}$   
 Freq.: 1 MHz

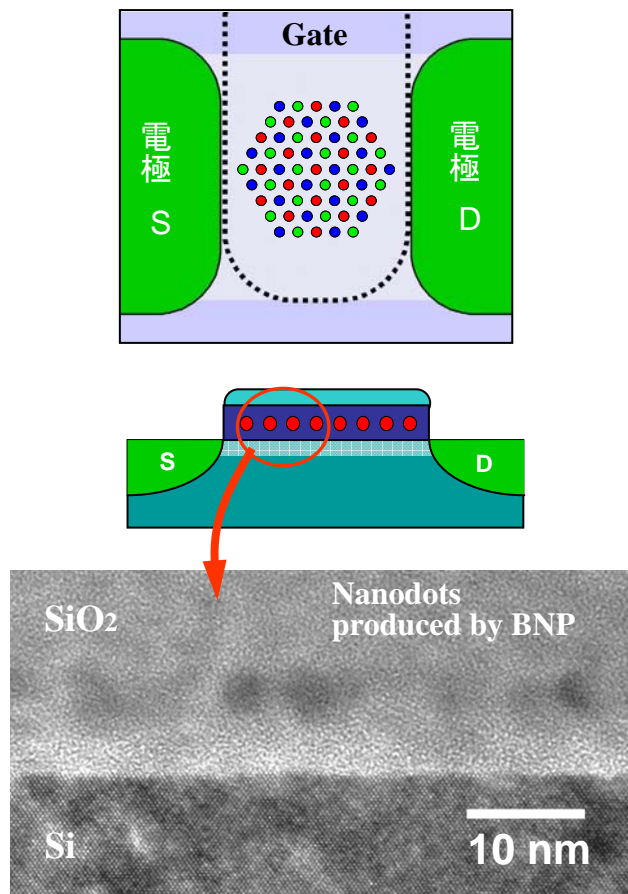
## Retention time



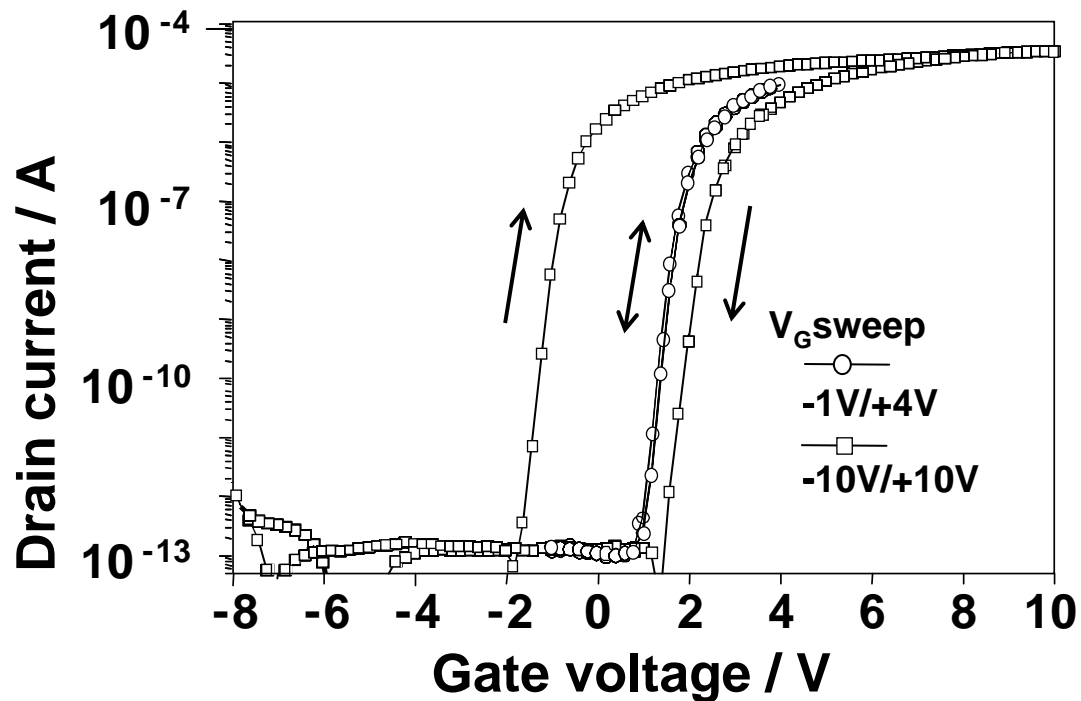
## Endurance



# 試作フローティングゲートメモリの特性



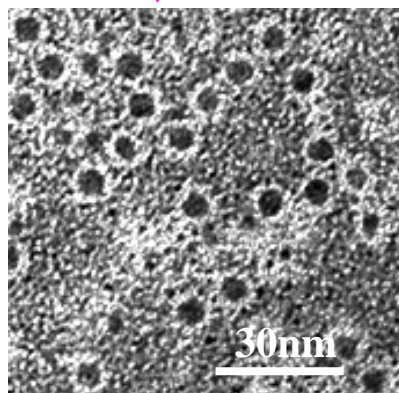
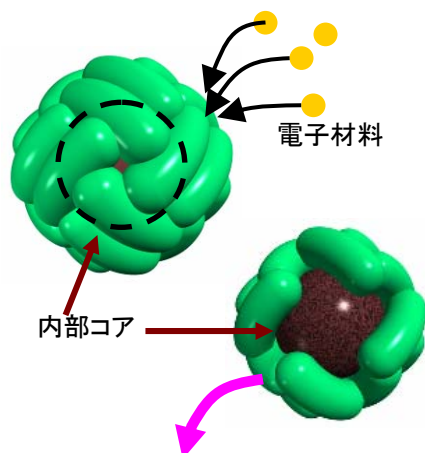
タンパク質をシリコンプロセスを導入して完成させてフローティングゲートメモリの特性





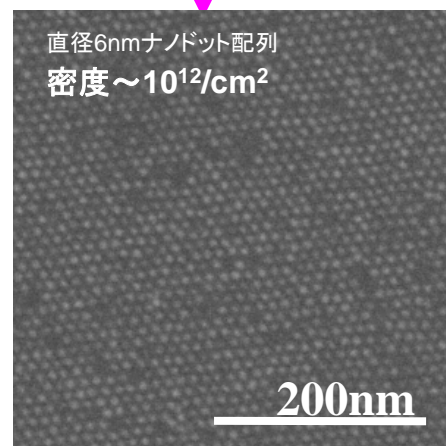
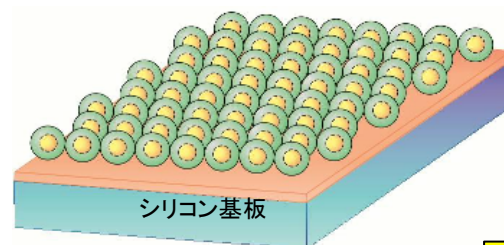
# これまでの取り組みと成果

バイオの精密さ応用  
均一ナノ粒子の実現



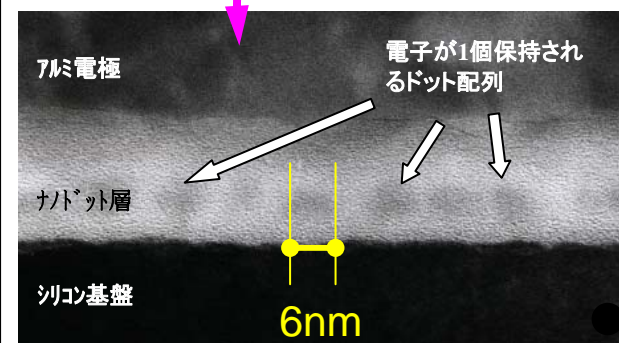
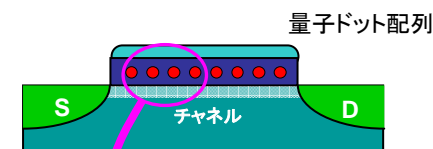
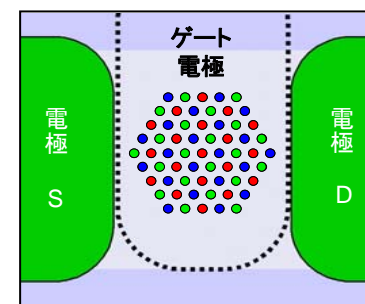
透過電子顕微鏡写真 ○

バイオの自己組織化応用  
ナノドット2次元配列実現



SEM写真 ○

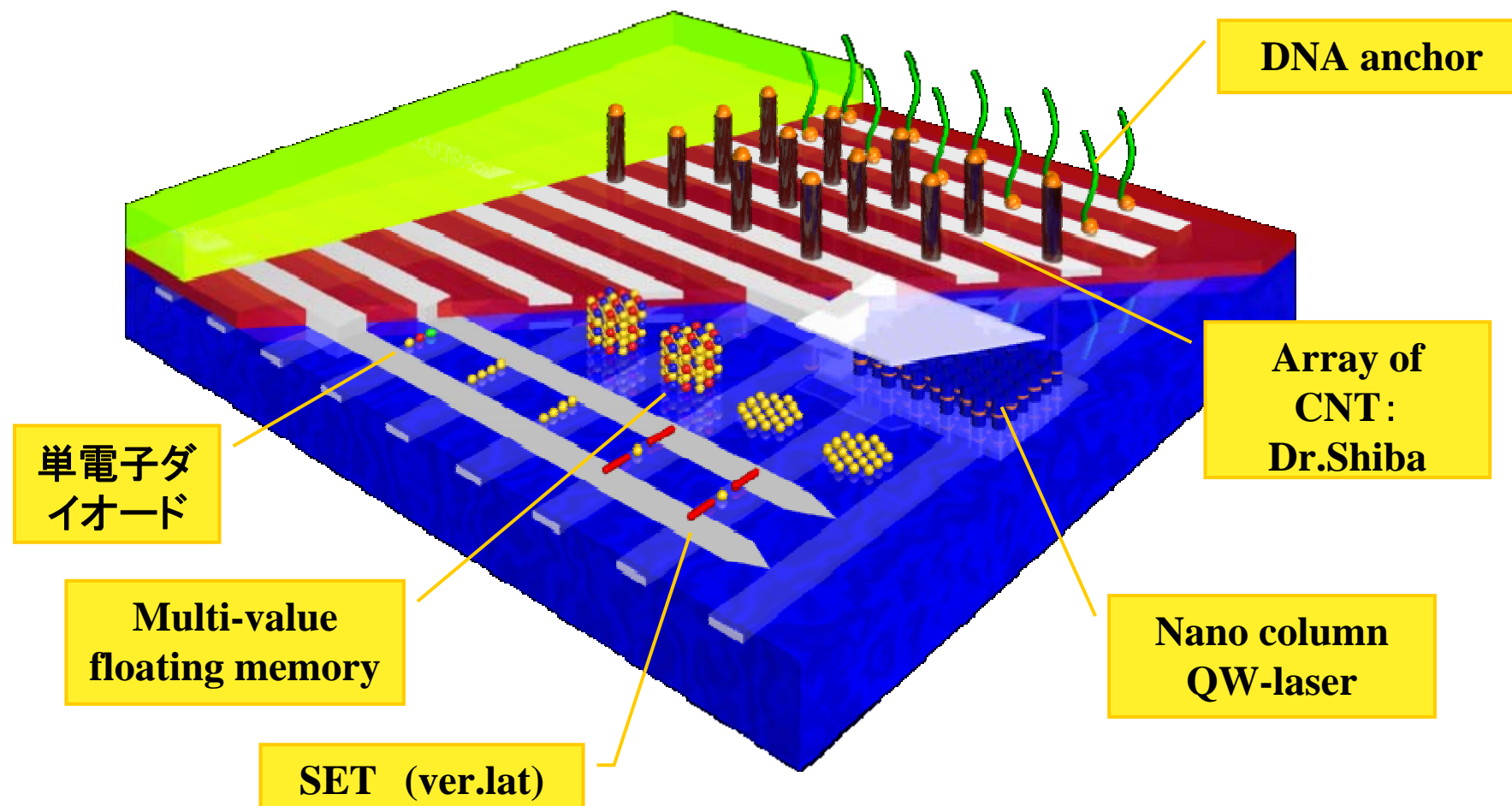
バイオとナノテクの融合応用  
フローティングゲートメモリの作製



断面TEM写真 ○

# バイオナノプロセスによるナノデバイス例

10年後の実現を目指す。





# 世界におけるタンパクを利用した 電子デバイスナノ構造作製関連プロジェクト



*Acknowledgement*

*Colleagues*

*Fund*

*Panasonic*

*JST*

*MEXT*

Shigeo Yoshii	ATRL Panasonic
Michihito Ueda	ATRL Panasonic
Nozomu Matsukawa	ATRL Panasonic
Kiyohito Yamada	ATRL Panasonic
Mituhiko Okuda	ATRL Panasonic
Kazuzki Nishio	ATRL Panasonic
Kenji Iwahori	CREST JST
Masayoshi Muraoka	CREST JST
Yumiko Mishima	CREST JST
Rikako Tsukamoto	CREST JST
Keiko Yoshizawa	CREST JST
Kiyotaka Shiba	JFCR,(CREST JST,)
Hideyuki Yoshimura	Meiji University
Trevor Douglas	Montana State University
Hiroya Kirimura	NAIST
Yukiji Uraoka	NAIST
Atsushi Miura	NAIST
PrakaipetchPunchaipetch	NAIST
Takashi Fuyuki	NAIST
Masahiko Hara	TIT, Riken
Seiji Samukawa	Tohoku University
Tomohiro Kubota	Tohoku University
Masahiro Ueda	Osaka University
Toshio Yanagida	Osaka University