

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノファクトリーとプロセス観測」

平成14年度採択研究代表者

石橋 幸治

(独立行政法人理化学研究所 主任研究員)

「カーボンナノ材料を用いた量子ナノデバイスプロセスの開発」

1. 研究実施の概要

本研究では、カーボンナノチューブやフラーレンという新材料を用いて、量子ナノデバイスとしての機能の原理実証を行うと共に、それを通してデバイスプロセスの課題を明らかにし、量子コンピューティングデバイス、単電子エレクトロニクス、スピントロニクス、テラヘルツ領域での新しい電磁波検出・発信器などのナノエレクトロニクスへの可能性を探索する。ナノエレクトロニクスにおいては、10ナノメートル領域でのデバイスプロセス技術を確立する必要があり、従来行われてきた半導体の微細化（いわゆるトップダウン技術）の延長線的な手法では実現が不可能である。しかしながら、化学の分野で一般的なボトムアップ手法だけでは、デバイスを構成するナノ構造に実際にアクセス（配線）することが困難であり、信号を外に取り出すことができない。本研究取り上げるカーボンナノ材料は、分子的なサイズを有しながら、ある一方向（ナノチューブでは長さ）はトップダウン的手法でアプローチが十分できるため、それ自身をナノデバイスBuilding Blockとし、しかもデバイス特性を測定することも可能である。本研究では、カーボンナノ材料の材料としてのユニーク性と物性的なユニーク性を十分に利用し、ナノエレクトロニクスの基盤材料としての優位性を実証することを目指している。

これまでに、カーボンナノチューブに従来のリソグラフィ技術に代表されるトップダウン技術をナノチューブにフルに適応することで、量子ドットナノデバイスを作成し、単電子エレクトロニクスの基本要素デバイスである単電子インバータの作製やスピン量子ビットに必須の単一スピンの発生の観測に成功してきた。これらの実験結果は、ナノチューブの量子ナノデバイスとしての“非凡な素性の良さ”を示すと共に、制御性・信頼性の向上そして集積化の可能性の観点からは分子材料に対するデバイスプロセス技術に対する本質的な問題を提示することになった。長期的な観点からは、分子レベルでのデバイスプロセスの必要性は明らかであるが、本研究では、限られた研究期間の中で、従来プロセスにナノチューブ特有のデバイスプロセスを組み込むことによりデバイスプロセスの問題点を解決する手法をとる。その中で、長期的な視点に立った分子レベルデバイスプロセスに必要な課題を明らかにしてゆく。

2. 研究実施内容

カーボンナノチューブにリソグラフィー技術に代表されるトップダウンプロセスをフルに適用し、従来の半導体技術では実現が困難であった新機能デバイスの原理実証を行うと共に、カーボンナノチューブに特有のデバイスプロセスの開発を行った。さらに、デバイスプロセスとしては非常に重要でありながらこれまで手をつけていなかったナノチューブ自身の成長も開始し、基礎的なデータを収集した。以下に主な研究成果をまとめる。

(1) 多層カーボンナノチューブを用いた単電子インバータの作製

単電子インバータは、単電子エレクトロニクスにおける単電子ロジックで最も基本となるデバイスである。基本的構造は単電子インバータを2個直列に集積した簡単な構造となっているが、本研究では多層カーボンナノチューブを用いてそれを作製することに世界で初めて成功した。それを成し遂げるための重要な技術として、局所的にイオンビームを照射することにより制御されたトンネル障壁を形成する技術の開発を行ったことである。この技術の開発は、ナノチューブにイオンビームを照射しその性質を積極的に変化させることを行った点で意義が大きい。また、この技術を利用することにより、1本のナノチューブの中に単一電子トランジスタを2個作製するという、いわゆる簡単な単電子集積回路を実現したという点でも意義が大きい(図)。まだまだ、デバイス特性の改善は必要ではあるが、基本的なインバータ動作は得られており、この技術の有効性が示された。

(2) 単層カーボンナノチューブバンドルに対する過電流プロセスの有効性

単層カーボンナノチューブのデバイスプロセスにおける、問題点の一つはナノチューブが絡まりやすく数本のナノチューブからなるバンドルを形成することである。一般に、バンドルを形成するナノチューブは半導体的なものもあれば金属的なものもあり、また、バンドル全体に電極を形成した場合に、バンドルを形成するこのナノチューブ全体に一樣にコンタクトがとれることはまず考えられない。このことは、現在の我々のナノチューブプロセスにおける最大の問題であるといっても過言ではない。そこで、バンドルを形成するナノチューブに対して電極をとった試料に対しても、量子ドット的な特性を得ることができるようにする過電流プロセスが有効であることを明らかにした。バンドルに電極をとった場合、接触抵抗や半導体・金属の特性が異なる多数のナノチューブが並列につながっている系と考えることができる。電極形成直後には最も接触抵抗が小さいナノチューブで全体の抵抗がきまる。従って、常に良好なトンネル障壁が形成されているわけではなく、極低温ですらも単電子輸送が得られるとは限らない。そこで、本研究ではナノチューブバンドルに過電流を流すことにより接触抵抗が小さなナノチューブに優先的に電流を流し、

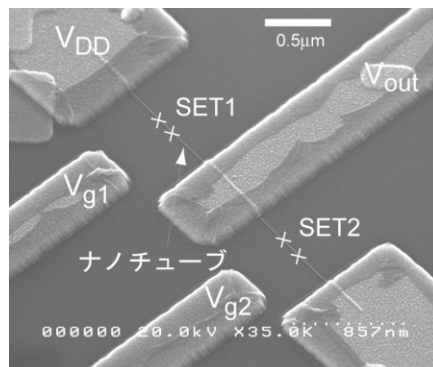


図 多層ナノチューブを利用した単電子インバータの電子顕微鏡写真

その過電流により、ナノチューブを物理的に切るか欠陥を導入して多重ドット化することにより、電流の流れにくくし（ストカステックターロンブロッケード）ゲート電圧領域を選ぶことにより単一ドットや2重結合量子ドットからの信号だけを取り出すことに成功した。このことは、量子ドットの周期的な多数のクーロン振動を利用せず、1つの振動だけを利用する応用（単電子インバータや電磁波検出器）に有効であると考えられる。

（3）ナノチューブ成長プロセスの開発

これまで我々が行っているナノチューブプロセスは、基板上ランダムにばらまいたナノチューブの特定の1本（バンドルも含む）に対して微細加工技術を施してデバイス化するプロセスであった。単体デバイスの特性を得るには優れているこのプロセスも、デバイスの集積化を考えた場合、問題を抱えていることは明らかである。したがって、位置・方向を制御したナノチューブ成長技術が世界的な課題となっている。われわれも、それに向けて独自のアイデアを試すために、まず基本的なナノチューブ成長装置を作製し、ナノチューブの成長を開始した。その一つのアイデアとしてナノインデントエッジを起点としてCNTをエアブリッジ型に配列制御するプロセス手法を開発している。Si基板表目にナノインデントすることでエッジを有する3角錐状の穴を形成する条件を既に見いだした。触媒はナノインデント加工する前にあらかじめ成膜し、アニール温度条件を最適化することで、ナノインデントエッジに集積することができる。集積した触媒位置からのみCNTを成長することが可能である。成長温度を低くすると触媒微粒子の自己凝縮だけで、基板表面上での拡散が十分でなく、CNT成長が有効に起こらないことが分かった。この原因には、おそらく基板であるSi表面との化合によって触媒作用が有効に機能しなかったことが考えられ、Siと触媒との化合を抑制するため、SiO₂層の導入も検討する必要がある。温度条件、アニール条件の最適化はまだ十分ではなく、エアブリッジ型CNTの形成には至っておらず、現在、再現性も含めた実験とプロセスの再検討を進めている。

（4）フラーレンの電子線重合に関する研究

ピーナッツ型フラーレンポリマーの金属的性質の起源を明らかにする目的で、電子線照射前後でのフラーレン薄膜のUPSスペクトルを測定した（図1）。その結果、20時間以上の照射でフェルミ準位付近にグラファイトよりも大きな状態密度が現れることがわかったが、金属のようにフェルミエッジで不連続な変化は見られなかった。さらに、5日間の大気開放後にUPSを測定した結果、フェルミ準位付近の状態密度は減少するものの、グラファイトと似た構造をとることから、大気下室温においても、金属的性質を示すことが明らかとなった。

3. 研究実施体制

デバイスプロセスグループ

① 研究分担グループ長：石橋 幸治（理化学研究所、主任研究員）

② 研究項目：デバイスプロセスの開発と機能実証

ナノ触媒グループ

- ① 研究分担グループ長：安井 孝成（長岡技術科学大学、助教授）
- ② 研究項目：ナノインデント法を用いたナノ触媒形成技術の開発
フラーレン重合グループ
- ① 研究分担グループ長：尾上 順（東京工業大学原子炉工学研究所、助教授）
- ② 研究項目：フラーレン重合技術の開発

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- K. Ishibashi, M. Suzuki, D. Tsuya and Y. Aoyagi, “Fabrication of single electron transistors in multi-wall carbon nanotubes by using Ar beam irradiation”, *Microelectronic Engineering*, 67-68, 749-754 (2003)
- K. Ishibashi, D. Tsuya, M. Suzuki, and Y. Aoyagi, “Fabrication of single electron inverter in multiwall carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (19) 3307-3309 (2003)
- D. Tsuya, K. Ishibashi, M. Suzuki, and Y. Aoyagi: “Local Ar beam irradiation for making tunneling barriers and its application to single electron inverter in multi-wall carbon nanotubes”, *Physica E19*, 157-160 (2003)
- T. Fuse, S. Moriyama, M. Suzuki, Y. Aoyagi, and K. Ishibashi, “Effect of the large current flow on the low-temperature transport properties in a bundle of single-wall carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3803-3805 (2003)
- J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara, “Structural and electrical properties of an electron-beam irradiated C60 film”, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2003
- T. Hara and J. Onoe, “Vibrational analysis of peanut-shaped C120 fullerenes”
Eur. Phys. J. D 24, 2003
- J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara, “The electron transport properties of photo- and electron-beam-irradiated C60 films”, *J. Phys. Chem. Solids*, 2003
- J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono and T. Hara, “Electronic properties of a two-dimensionally hexagonal C60 photopolymer”, *J. Appl. Phys.*, 2003
- E. Endo, S. Koizumi, T. Otsuka, T. Ida, T. Morohashi, J. Onoe, A. Nakao, E.Z. Kurmaev, A. Moewes, and D.P. Chong, “Analysis of Electron Spectra of Carbon Allotropes (Diamond, Graphite, Fullerene) by Density Functional Theory Calculations Using the Model Molecules”, *J. Phys. Chem. A* 107, 9403-

9408 (2004)

- N. Djourellov, T. Suzuki, Y. Ito, V. Shantarovich, Y. Ito, K. Kondo, and J. Onoe, "Application of Coincidence Doppler Broadening Spectroscopy to Simple Hydrocarbons", Chem. Phys. 298, 183-187 (2004)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：1件）