

「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」
平成14年度採択研究代表者

松本 和彦

(大阪大学 教授)

「カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立」

1. 研究実施の概要

本研究はカーボンナノチューブの微細性を利用して単一電子トランジスタを作成し、その高感度特性を用いて単一の電子・スピンをセンシングする。このカーボンナノチューブの特長を生かして従来の感度を遥かに凌駕する様々なセンサーを作成することを目的とする。

研究内容は大きく3つに大別され、1) カーボンナノチューブの基本特性制御、2) カーボンナノチューブデバイスの特性・プロセス制御、3) カーボンナノチューブのセンサー応用からなる。

1) の「カーボンナノチューブの基本特性制御」においては、レーザーCVD法という新しいカーボンナノチューブ成長法を開発し、レーザーの波長に共鳴したカイラリティーを有するカーボンナノチューブを選択的に成長できる可能性が見えてきた。カーボンナノチューブに酸素をイオン注入することで伝導特性をn型に制御でき、かつラマン測定と理論計算から新たなバンド構造が形成されていることが確認できた。電界を印加してカーボンナノチューブの成長方向を制御する際、直流ではなくランプ電圧により、より架橋率が改善されることを見出した。この技術は今後のデバイス作成に応用できる。

2) の「カーボンナノチューブデバイスの特性・プロセス制御」においては、熱CVD法とCATCVD法によりカーボンナノチューブ上へ欠陥を導入することなく絶縁膜を形成することに成功し、n型およびp型のトップゲート構造FETを任意に作成できる技術を開発した。カーボンナノチューブのオーミック電極において、仕事関数差と金属の酸化、カーボンナノチューブ表面に吸着した酸素の影響を詳細に調べ、オーミック電極に最適な金属の条件を見出した。電子ビーム、FIB、AFMを用いてカーボンナノチューブに任意の位置に2つの欠陥を導入し、室温で単一電子トランジスタ特性を得ることに成功した。カーボンナノチューブの表面吸着酸素を除去することにより、1次元量子伝導特性に起因すると思われる階段特性を得た。

3) の「カーボンナノチューブのセンサー応用」では、DNAの高感度検出に成功し、豚の血清アルブミンの抗原・抗体反応の電気的検出にも予備的に成功した。またトップゲート構造カーボンナノチューブFETプローブの試作にも成功した。

富士通栗野グループでは「CNT-SETのセンサー応用に関する研究開発」として、化学修飾とセンサー試作を並行して進めた。化学修飾には、ナノチューブ側壁へ修飾分子を化学吸着する方法と共有結合させる方法とがある。前者はナノチューブへの損傷が少ないというメリットがあり、後者は結合が強く修飾が安定しているメリットがある。昨年度、吸着法による芳香族分子ピレン誘導体の修飾プロセスを開発した。本年度は、共有結合法を試み、反応が速く、ダメージやバンドル化を防げ、装置の大型化も有利なドライプロセスを適用し、カルボキシル基を含む含酸素官能基の導入に成功した。センサー試作では、CNTデバイスのガスセンサー応用を想定し、常圧下でガス濃度及び湿度をそれぞれ独立に調整できるセンサー特性評価装置を作製した。テストとして、2端子CNTの電気特性の湿度及びエタノールガスによる変動を観測し、定量評価可能であることを確認した。

2. 研究実施内容

本研究では以下の3つの項目に大別して研究を推進した。

1) カーボンナノチューブの基本特性制御

1-1 レーザーCVDによるカイラリティー選択制御成長の可能性

カーボンナノチューブ (CNT) をデバイスに応用するためには、カイラリティーを制御することが必要不可欠の課題である。前年度に、CNTのカイラリティーが異なるとバンド構造が異なることを利用し、多数成長したCNTにレーザーを大気中で共鳴吸収させ、選択的にCNTを焼却除去しカイラリティーを制御することに初めて成功した。この手法はカイラリティーを制御した初めての例であるが、所望のカイラリティーを得るという手法ではなかった。本年度、レーザーを照射することによりカーボンナノチューブを成長するレーザーCVD法を開発し、カイラリティーを制御して成長できる予備的知見を得た。

レーザーCVD法の原理を図1(a)に示す。真空チャンバー内部にシリコン基板上に触媒の形成された試料を設置し、エタノールガスを供給する。ついで波長325 nmのHe-Cdレーザー、および波長514.5 nmのArレーザーを1分間照射してカーボンナノチューブを成長する。その後、波長514.5 nmと457.9 nmのArレーザーでラマン分光測定を行った結果を図1(b)に示す。図から明らかな様に、波長514.5 nmのラマン分光測定結果では、325 nm波長のレーザー成長のみに、 135 cm^{-1} と 165 cm^{-1} に顕著な共鳴ラマンピークが観測される。しかし457.9 nmラマン分光測定では両者のRBM領域に顕著な差は生じなかった。要約すると、325 nmレーザー成長後の514.5 nmのラマン測定においてのみ顕著な共鳴ラマンピークが確認された。これはレーザーCVD法でカーボンナノチューブを成長中に、325 nmレーザーと共鳴するSWNTの成長が促進され、これが514.5 nmのラマン測定で共鳴したと考えられる。また514.5 nmレーザー成長においても、514.5 nmレーザーに共鳴してSWNTが成長しているが、ラマン測定では共鳴しなかったと考えられる。

これらの結果は、325 nm波長のレーザに共鳴した特定のカイラリティーを選択的に成長できたと考えられる。他の波長のレーザーを用いて同様の実験を行いより精度の高い結果にする予定である。

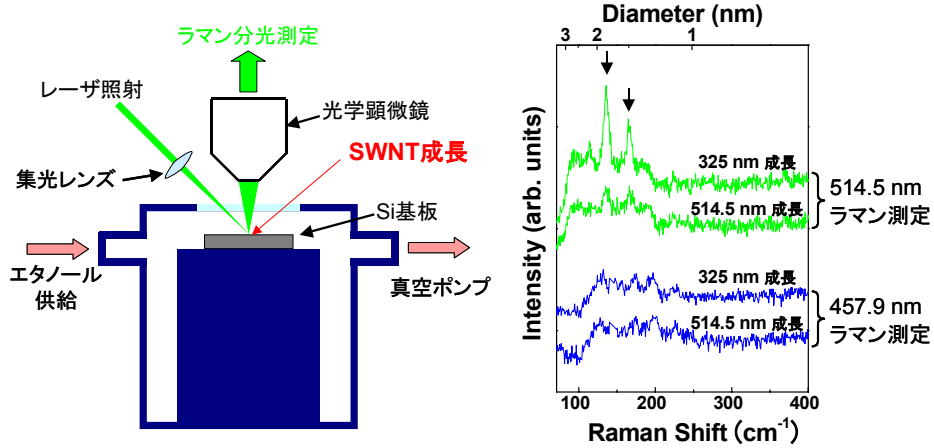


図1、(a) レーザーCVDによるカーボンナノチューブの成長方法。左図 (b) レーザーCVDにより成長したカーボンナノチューブのラマン分光測定結果。右図

1-2 イオン注入とラマン分光による特性評価

通常CNTは大気中の酸素に触れることにより、p型伝導を示すことが知られている。前年度にグラフェンシートの炭素の置換エネルギーに相当する25eVという超低エネルギーでCNTへ酸素をイオン注入し、酸素のイオンドーズの増加に伴い、電子伝導が増加し、閾値電圧が負側にシフトするn型伝導特性を示すことを示した。本年度は、単層カーボンナノチューブに酸素を25 KeVで $10^{11} \sim 10^{13}$ ions/cm²イオン注入し、イオン注入前後でのラマン信号を測定した。酸素イオン注入したカーボンナノチューブのラマン測定を行い、イオン注入によりラマン共鳴ピークの位置が図2に示すように、新たに生じるもの、消失するもの、変化のないものの3種類があることがわか

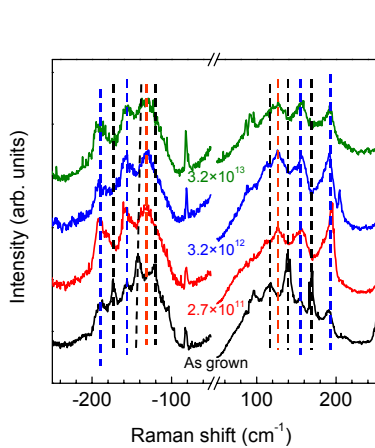


図2、イオン注入によるRBMピークの変化。

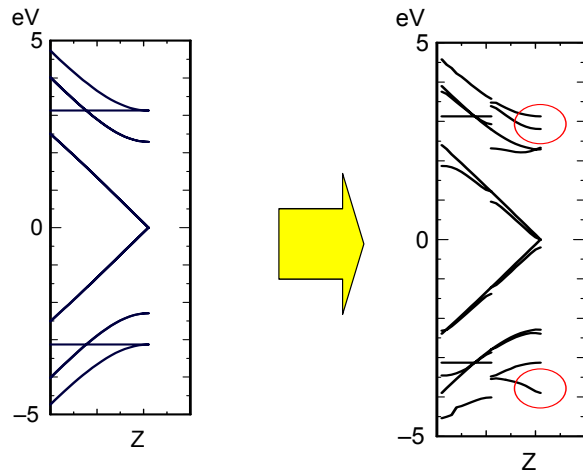


図3、イオン注入前後のカーボンナノチューブのバンド端の構造変化。

った。これは酸素がカーボンナノチューブのカーボン原子の位置に安定に置換し、バンド構造に変調を生じせしめ、ラマンの共鳴位置が変化したものであることが第一原理計算によりわかった。イオン注入前後でのカーボンナノチューブのバンド端が変調される様子を図3に示す。

1-3 最適傾斜電圧印加成長によるカーボンナノチューブの架橋率の改善

電界印加によりカーボンナノチューブ (CNT) の成長方向の制御が可能であることは前年度に確認したが、20V前後の高い電圧を印加するとCNTは陽極より成長するが、陰極手前で成長がとまり、陰極に達しないという問題が生じた。これは陰極に誘引された水素イオンがCNTの成長を阻害するものと考え、20Vから0Vに直線的に減少するランプバイアスを用いることにより解決し、90%という高い架橋率を達成した。

図4(a)は2つの電極間に一定電圧20Vを印加してカーボンナノチューブを成長した場合のSEM像である。カーボンナノチューブは陰極側から成長し、陽極側に電界の方向に沿って成長する。これにより成長方向を電界で制御できることがわかる。しかしながら陽極直前で成長が止まり、陽極に達するカーボンナノチューブの割合は23%に過ぎない。これは図4(b)に示すようにカーボンの供給源であるアルコールが分解した際に生じる正の水素イオンが陰極に引き寄せられ、カーボンをエッチングするためにカーボンナノチューブの成長が抑制されていると考えられる。そこで図4(c)に示すように20Vから20分間で0Vになるような傾斜電圧を印加することを提案した。すなわち高い20Vの電位でカーボンナノチューブの方向を制御し、陰極に成長端が近づいた際は低い電圧で水素のエッチング効果を抑制するという手法である。一定電圧印加で成長を行うと架橋率は23%であるが、傾斜電圧を印加すると78%に急激に増加する。さらにカーボンナノチューブを中空に浮かせてファンデルワールス力の影響を除去すると90%の架橋率を達成することができた。ラ

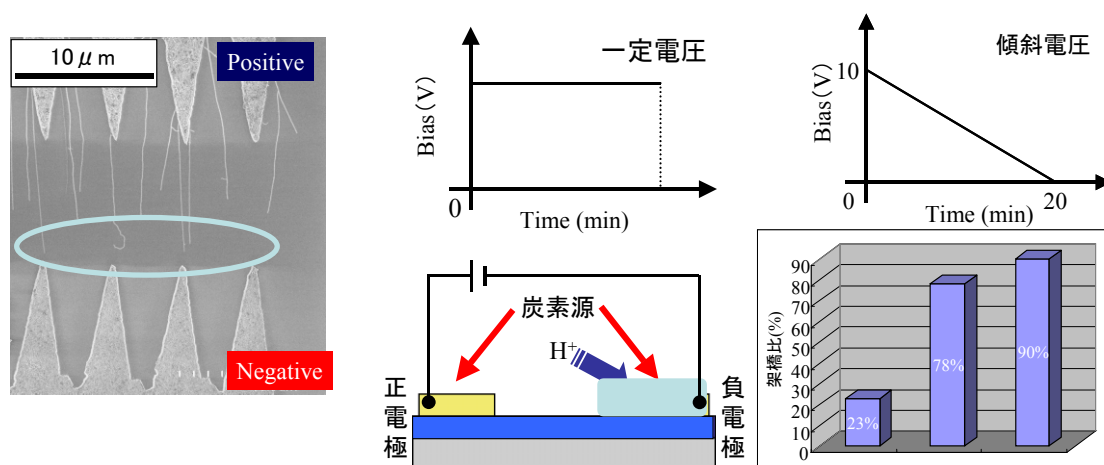


図4、(a)一定電圧を印加して成長したカーボンナノチューブのSEM像。左図(b)水素イオンによるカーボンのエッチング効果の模式図。中図(c)傾斜電圧による架橋率増加の割合。右図

ンプバイアスにより、カーボンナノチューブの方向制御と高架橋率を達成することができた。

2) カーボンナノチューブデバイスの特性・プロセス制御

2-1 熱CVD法とCATCVD法によるトップゲート構造FETの作成

カーボンナノチューブ (CNT) は非常に微細な構造であるために、プラズマ等の手法で絶縁膜を形成すると、プラズマのエネルギーでほとんどの場合CNTが消滅してしまうという問題があった。したがってCNTに欠陥等を導入せずにCNT上に絶縁膜を形成する手法は非常に困難であった。本研究において、熱CVD法とCATCVD法の2つのCVD法を用いてCNT上へ窒化シリコン膜を形成することに成功し、これを用いてトップゲート構造電界効果トランジスタの作成に成功した。

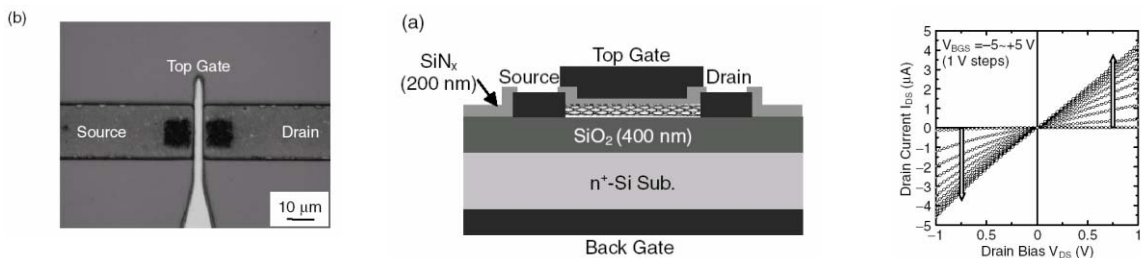


図5、(a) トップゲート構造カーボンナノチューブFETの平面写真。(b) トップゲート構造カーボンナノチューブFETの断面図。(c) トップゲート構造カーボンナノチューブFETのn型特性。

図5 (a)は、作成したトップゲート構造カーボンナノチューブを上面から顕微鏡で観察したもので、ソース・ドレイン金属電極があり、その間にトップゲート金属が、窒化シリコン絶縁膜を介して形成されている。ソース・ドレイン金属電極のゲート近傍の黒い領域は触媒である。トップゲートの下には、カーボンナノチューブチャンネルが形成されている。この様子は、図5(b)の断面図を見ると容易に理解できる。400nmの酸化シリコン/シリコン基板上にカーボンナノチューブがソース・ドレイン間に形成され、200nmの窒化シリコン膜を介してトップゲート金属が形成されていることが分かる。通常カーボンナノチューブは正孔が伝導するp型特性を示す。ところが熱CVDで窒化シリコン膜を800°Cで形成したトップゲート構造カーボンナノチューブFETでは、図5(c)に示すように、ゲート電圧の増加とともにドレイン電流が増加するn型特性を示す。これは、窒化シリコン膜形成時の高温の800°Cにおいて、カーボンナノチューブに吸着した酸素が脱着してn型を示したものと考えられる。

またCATCVD (フィラメントCVD) 法を用いると、65°Cおよび270°Cという超低温において窒化シリコン膜を形成することが可能となる。65°Cの低温で窒化シリコン膜を形成した場合、カーボンナノチューブ表面の酸素は脱離せず、したがってカーボンナノチューブはp型を維持したまま、保護膜を形成できる。また270°Cで窒化シリコン膜を形成した場合、カーボンナノチューブ表面の酸素が脱離し、n型の特性を示す。さらに窒化シリコン膜で表面を保護しているために、図6に示すよう

に、p型もn型も大気中および真空中においても特性はまったく同じで安定した特性を示すことが可能になった。以上のようにトップゲート構造カーボンナノチューブFETの作成に成功した。

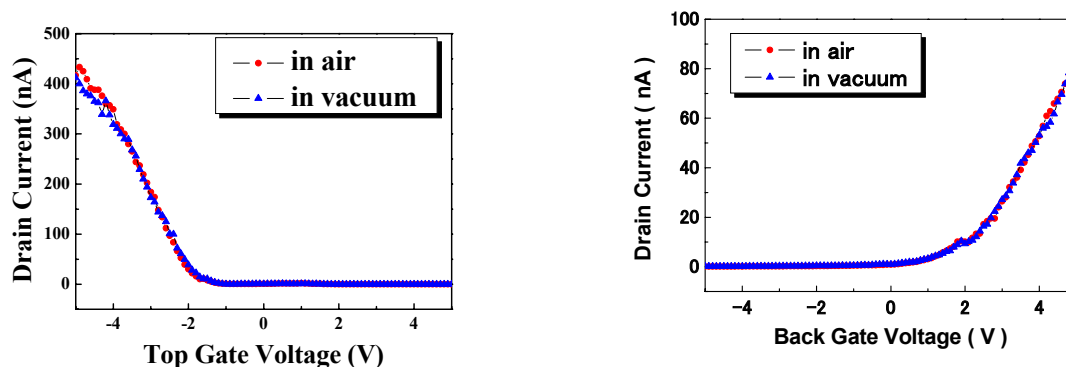


図6、(a) C A T C V Dで6 5℃で形成した窒化シリコンを用いたトップゲート構造カーボンナノチューブF E Tのp型特性。左図 (b) C A T C V Dで2 7 0℃で形成した窒化シリコンを用いたトップゲート構造カーボンナノチューブF E Tのn型特性。右図

2-2 オーミック電極と電流印加アニール

カーボンナノチューブをデバイス応用する際に、カーボンナノチューブと電極金属とのコンタクトは非常に重要な問題になる。従来金属とカーボンナノチューブとの仕事関数差に応じたコンタクトは形成できなかった。この問題を解決するために、Al, Ti, Pt, Agの4種類の金属とカーボンナノチューブのオーミックおよびショットキー特性を測定し、その温度依存性からバリア高さを求めた。Al, Ti, は仕事関数差に応じたショットキーバリア特性を示すが、Pt, Agは仕事関数差に応じた特性は得られなかった。ところがカーボンナノチューブに高電流を通電して加熱し吸着酸素を脱離させると、Pt, Ag金属においても仕事関数差に応じた特性が得られた。これは、Pt, Ag金属は、カーボンナノチューブとの界面において吸着酸素によりダイポールが生じ、これが仕事関数差に応じた特性が得られない理由であったと考えられる。したがって、仕事関数差に応じたコンタクト特性を得るには、カーボンナノチューブの吸着酸素の影響を除去することが必要不可欠であることが明確になった。

2-3 AFM、電子ビーム、FIBによる欠陥導入と室温単一電子トランジスタ特性

本グループでは、カーボンナノチューブに化学処理により欠陥を導入し、実効的に数ナノメートルの微細ドットを形成することにより、室温で動作する単一電子トランジスタを作成してきた。しかしながら本手法では、欠陥の位置、個数、サイズを規定できないために再現性のよい特性を得ることは困難であった。そこで、原子間力顕微鏡 (AFM) のカンチレバーを用いた陽極酸化法、電子ビーム、フォーカスイオンビーム (FIB) を用いて、指定した位置に欠陥を導入する技術を開発し、これを用いて単一ドット構造の室温動作単一電子トランジスタを作成することに成功した。

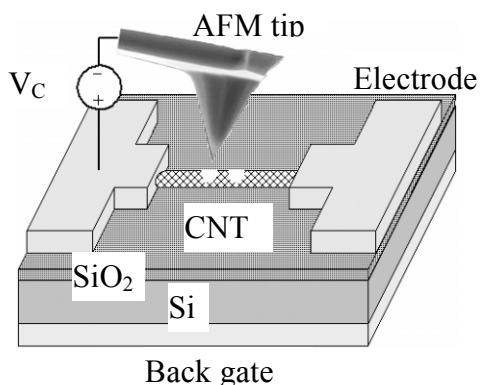


図7、AFM陽極酸化法を用いてカーボンナノチューブに欠陥を導入する手法。

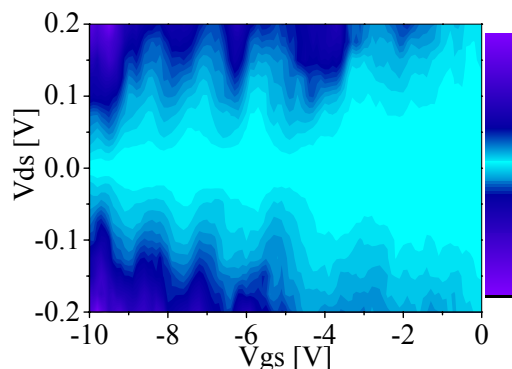


図8、室温クーロンダイヤモンド特性。

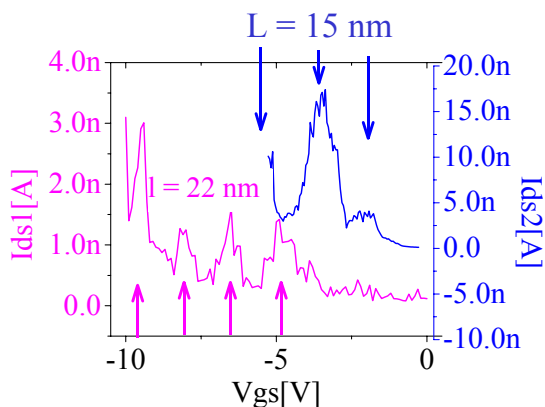


図9、サイズの異なる島領域のクーロン振動周期。

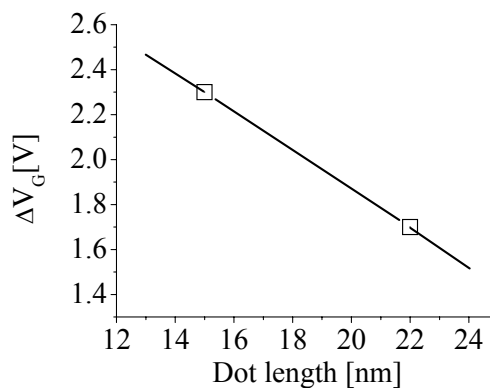


図10、クーロン振動周期の島領域サイズ依存性

図7は原子間力顕微鏡の白金コートしたカンチレバーを陰極として、カーボンナノチューブを陽極酸化して欠陥を2つ導入する手法を示す。この欠陥がトンネル接合となり、かつ2つの欠陥の間の領域が単一電子トランジスタの島領域として働く。2つの欠陥の間隔は22nmと15nmである。

図8は欠陥の間隔は22 nmの試料を室温で測定したクーロンダイヤモンド特性である。クーロン振動の周期は1.7V、クーロンギャップは70~130mVである。クーロン振動の周期が非常に規則正しく、これは単一の島領域の単一電子トランジスタ特性であることを示している。欠陥の間隔が22 nmと15nmの試料のクーロン振動特性を図9に示す。クーロン振動の周期は欠陥の間隔、すなわち島領域のサイズが小さくなるに従い大きくなるのがわかる。これは島領域のサイズが小さくなると、島領域の容量が比例して小さくなり、その逆数に比例するクーロン振動の周期が大きくなることに対応している。実際の島領域のサイズは、カンチレバーの曲率半径が20~50 nmと大きいので、大きな誤差を伴う。今後カーボンナノチューブカンチレバーを用いて、より詳細に単一電子トランジスタ特性のサイズ依存性を求めていく予定である。電子ビームやFIBで欠陥を導入した場合、十分に深い欠陥が形成されず、

その後の熱酸化処理により欠陥が形成できることがわかった。今後より最適な条件を求めていく。

3) カーボンナノチューブのセンサー応用

3-1 超高感度DNAセンサー

カーボンナノチューブ電界効果トランジスタ (CNT FET) を用いて、DNAのハイブリダイゼーション反応を電氣的に高感度に検知することに成功した。第一段階として、CNT FETのバックゲートを用いて測定を行った。測定の原理を図11(a)に示す。CNT FETのバックゲートにプローブPNAを固定化する。PNAは、DNAの電荷を有するリン酸の代わりにペプチド骨格からなり、電荷のない人工的なDNAと考えてよい。PNAは所望のAGTC配列を任意に作成でき、相補的なDNAとハイブリダイゼーション反応をすることができる。バックゲートにPNAを固定化したCNT FETのバックゲートをリン酸溶液中におく。溶液中に相補的なDNAがあると、バックゲートに固定化したPNAとハイブリダイゼーション反応を生じ、2重螺旋構造をとる。DNAはリン酸骨格にマイナスの電荷を有している為、DNAが2重螺旋構造をとるとCNT FETのバックゲート近傍に負電荷が凝集することになる。この負電荷がp型CNT FETのチャンネルに正孔を誘起し、ドレイン電流の増加を招く。したがってドレイン電流をモニターすれば、DNAのハイブリダイゼーション反応を検知することが可能になる。

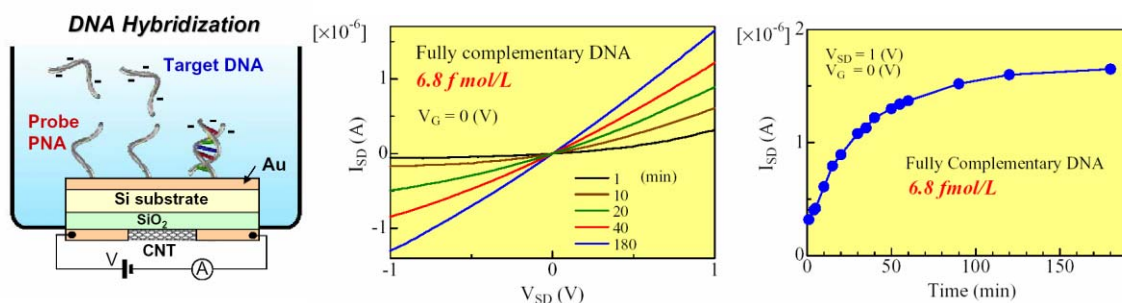


図11(a)、カーボンナノチューブFETと用いてDNAのハイブリダイゼーション反応を検知する手法。左図

図11(b)、DNAのハイブリダイゼーション反応によるドレイン電流の変化。中図

図11(c)、DNAのハイブリダイゼーション反応によるドレイン電流変化の時間依存性。右図

図11(b)は、DNAをリン酸溶液中に注入後、1分～180分経過後のカーボンナノチューブFETのドレイン電流のドレイン電圧依存性である。ドレイン電流が時間の経過とともに徐々に増加していることがわかる。図11(c)はドレイン電流の時間依存性である。30～40分までは急峻に電流は上昇しその後飽和特性を示す。このドレイン電流の増加はターゲットDNAとプローブPNAがハイブリダイゼーション反応をしたことによるものである。このとき注入したDNAの濃度は6.8fmol/lという低濃度であり、これは電氣的にDNAのハイブリダイゼーション反応を検知した最高の感度である。非相補的なDNAを注入した場合、このようなドレイン電流の増加は見られない。またSNPs

を注入した場合は、わずかながらドレイン電流の増加が観察された。今後、感度の定量性、再現性、SNPsの同定等の研究開発を行う。

3-2 たんぱく質センサー

DNAの検知の手法と同様の原理でたんぱく質の電気的な検知も可能になる。ただしたんぱく質はDNAと異なり電荷の量が極めて少ないため測定が困難である。

より高感度に抗原/抗体反応を測定する為に、カーボンナノチューブに直接抗体を固定化し、抗原抗体反応を測定した。図12に示す様に、カーボンナノチューブに抗ブタ血清アルブミン (a-PSA) を物理吸着させ、リン酸バッファー溶液中にセットし、ソース・ドレイン電流をモニターした。ドレイン電圧は0.1V、ゲート電圧は0Vとした。溶液中に10 μ lのリン酸バッファーを滴下しても図13に示す様に全く電流の変化は観察されないが、136 μ g/mlのブタ血清アルブミン (PSA) を導入した場合、ドレイン電流は緩やかに減少し、10分前後で飽和傾向を示した。このドレイン電流の減少は、ブタ血清アルブミン—抗ブタ血清アルブミンの抗原/抗体反応により、抗原が抗体に特異吸着し、抗原の電荷がカーボンナノチューブの伝導特性に影響を与えたものと解釈できる。さらに317 μ g/ml、432 μ g/ml、512 μ g/ml、570 μ g/mlのブタ血清アルブミンを導入しても図13に示す様に更なるドレイン電流の減少は観察されなかった。これは、最初の136 μ g/mlのブタ血清アルブミンの導入により、抗体が充分反応してしまい、さらに抗原と反応する抗体が消失した為と考えられる。このようにカーボンナノチューブに直接抗体を固定化することにより、抗原/抗体反応を電気的に検知することに成功した。

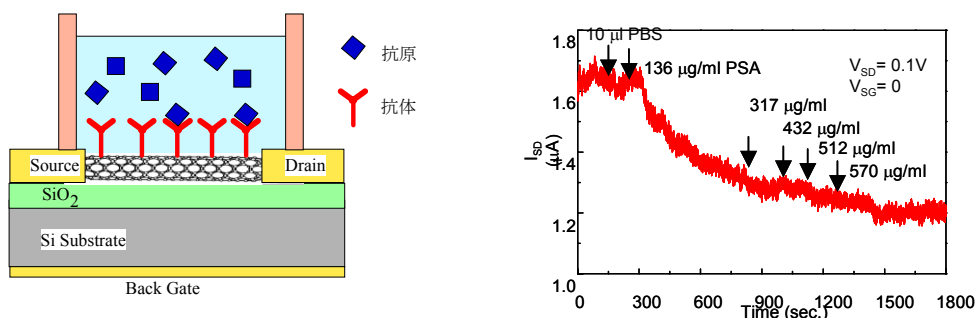


図12カーボンナノチューブの直接抗体を固定化し抗原/抗体反応を電気的に検出する手法。左図

図13、図12に示す手法を用いて測定した、ブタ血清アルブミン (PSA) —抗ブタ血清アルブミン (a-PSA) 反応の電気的検出結果。右図

ただし、この手法では、大きな問題が生じることが分かった。すなわち、抗原の有する電荷はマイナスであるから、抗原が抗体に特異吸着した場合、正孔をキャリアとするカーボンナノチューブのドレイン電流は増加するはずである。ところが、図6からも明らかな様に、抗原の吸着により、ドレイン電流は逆に減少する傾向を示し、矛盾を露呈した。これは抗原がカーボンナノチューブ/金属電極界面にも非特

異吸着し、カーボンナノチューブ／金属電極間の仕事関数を変調した為と解釈される。この問題を解決する為に、次項のトップゲート構造カーボンナノチューブFET構造を作成した。

熱CVD法により形成した窒化シリコン膜をゲート絶縁膜とするトップゲート構造カーボンナノチューブ電界効果トランジスタを作成した。この場合、窒化シリコン膜を作成中に800℃の高温にさらす為にカーボンナノチューブ表面の吸着酸素が脱着するため、電界効果トランジスタはn型特性を示す。従って抗原／抗体反応が生じて抗原が特異吸着した場合、ドレイン電流は減少するはずである。

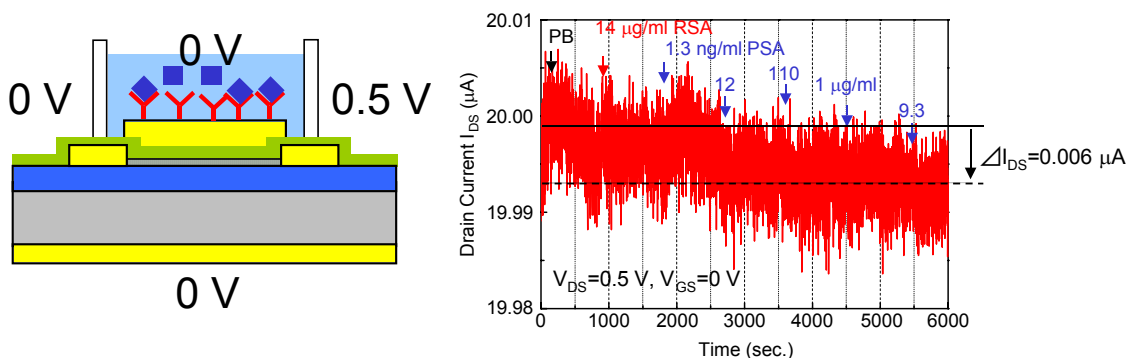


図14、トップゲート構造カーボンナノチューブ電界効果トランジスタを用いた抗原／抗体反応を行う手法。左図

図15、トップゲート構造カーボンナノチューブ電界効果トランジスタのトップゲートに抗ブタ血清アルブミン (a-PSA) の抗体を固定化し、ブタ血清アルブミン (PSA) —抗ブタ血清アルブミン (a-PSA) の：抗原／抗体反応を電気的に検出した時間依存性。右図

図14はトップゲート構造カーボンナノチューブ電界効果トランジスタのトップゲートに抗ブタ血清アルブミン (a-PSA) の抗体を固定化し、ブタ血清アルブミン (PSA) との抗原／抗体反応を行う手法を図式化したものである。図15はリン酸バッファ中にブタ血清アルブミンを投入した際のドレイン電流の時間変化である。14μg/mlのRSAを入れた場合はドレイン電流に変化はないが1.3ng/mlのブタ血清アルブミンを導入すると、わずかながらドレイン電流の減少が観察された。それ以上のブタ血清アルブミンの導入では顕著なドレイン電流の変化は観察されなかった。以上の様にトップゲート構造のカーボンナノチューブ電界効果トランジスタを用いると、抗原／抗体反応が起きると、抗原のマイナス電荷によりn型のドレイン電流の減少が観察され、電気的に抗原／抗体反応を検知できることが確認された。しかしながら電気信号が弱い、ノイズが多い等の問題があることが明らかになった。

3-3 トップゲート構造 カーボンナノチューブ電界効果トランジスタ プロローグ

バイオ物質、半導体表面、有機物表面の電荷分布を単一の電荷の単位で詳細に測定

することが可能になれば、様々な新しい情報がえられ、物理、生物等の研究に大いに寄与することができると考えられる。前年度、室温動作単一電子トランジスタをカンチレバー先端に作りこむことに成功したが走査して表面電荷を測定することは困難であった。今回トップゲート構造のカーボンナノチューブFETをカンチレバー先端に作りこみ、かつFIB中でアモルファスカーボンを堆積させて急峻なチップ先端を作成する技術を開発した。

図16(a)はトップゲート構造カーボンナノチューブFETプローブの顕微鏡写真である。カンチレバー先端にカーボンナノチューブを成長後、電極を形成し、その後熱CVDで窒化シリコン絶縁膜を形成する。最後にトップゲートを形成する。図16(b)はバックゲートプローブと今回作成したトップゲートプローブのドレイン電流のゲート電圧依存性である。バックゲートプローブの相互コンダクタンスはわずか3.54nSであるのに対し、トップゲート構造では428nSと120倍もの高い値が得られ、トップゲート構造が必須であることがわかった。

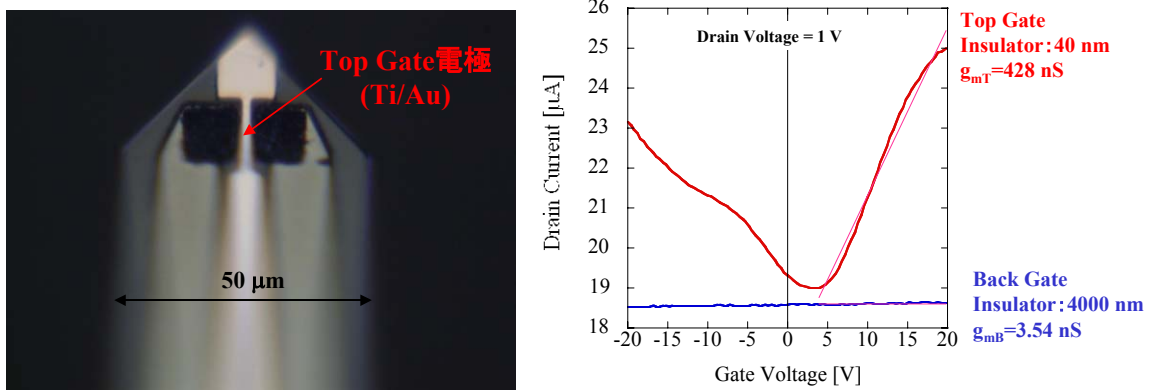


図16(a)、トップゲート構造カーボンナノチューブFETプローブの顕微鏡写真。図16(b)、トップゲート構造とバックゲート構造CNTFETの相互コンダクタンスの比較。

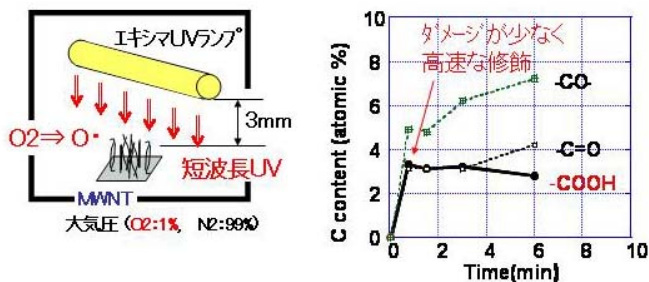
富士通栗野グループ

カーボンナノチューブを用いた単一電子トランジスタ(CNT-SET)のセンサー応用を目的とし、ナノチューブの側壁あるいは末端部に、官能基を化学修飾し、さらに官能基に検出機能部を修飾するという化学修飾プロセスの開発およびCNT-SETを利用した超高感度特性センサーのデバイス作製プロセスの開発を行っている。

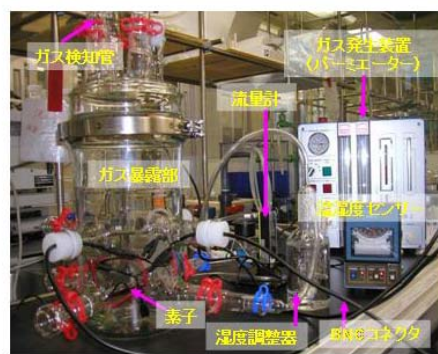
化学修飾については、本年度、結合が強く修飾が安定しているメリットのある共有結合法による化学修飾の開発を目指した。方法はドライプロセス法で、具体的には、ナノチューブを入れた密閉容器を希釈酸素で満たし、そこにエキシマUVランプにより発生させた波長172nmを含むVUV光を照射した。発生する活性酸素(1重項)による酸化反応によって、カルボキシル基を含む含酸素官能基が相当量導入されることが分かった。カルボキシル基の同定にはATR-FTIR法を用い、さらにXPSでC1sピークの

ケミカルシフト量の比率から、カルボキシル基の定量を行った。その結果、ナノチューブ表面に導入された含酸素基のうち、約1/3が反応性の高いカルボキシル基であることが分かった。反応時間依存性を調べたところ、照射後1分以内で修飾処理が十分進むことも分かった。さらにカルボキシル基の導入を可視化させるため、フェリチンを直接結合させ、結合後の状態をAES、TEM/EDXによって確認できた。以上の結果から、ナノチューブには目立った損傷を与えることなく、表面に多数のカルボキシル基が導入できるドライ修飾技術を開発した。

センサーデバイスについては、ガスセンサー応用を想定し、常圧下でガス濃度及び湿度をそれぞれ独立に調整できる評価装置を作製した。テストとして2端子p型CNTを用い、相対湿度(水)及びエタノールの濃度をそれぞれ独立に調整し、一定温度下(26℃)、一定流量の暴露を行った。電流-電圧特性を測定評価から、湿度及びエタノールによる変動を定量評価可能であることを確認した。センサー試作では、CVD成長したナノチューブをチャンネルとする素子試作を並行して進めているが、歩留りが低いことが現時点の難点である。今後は、素子歩留り対策を講じるとともに、複数のガス検出性能評価を実施していく。



ドライプロセス化学修飾



ガスセンサー特性評価装置

3. 研究実施体制

松本グループ (大阪大学)

研究分担グループ長：松本 和彦 (大阪大学 産業科学研究所、教授)

研究項目：カーボンナノチューブの特性制御と単一電子プローブの試作

- 本研究グループでは、基本的なカーボンナノチューブの成長制御、伝導特性制御を行い、これをもとにカーボンナノチューブ電子デバイスの高度化をはかる。さらに本戦略基礎研究の最終目標である様々な高感度センサーの基礎特性を得ることを目標とする。

松本グループ (産業技術総合研究所)

研究分担グループ長：松本 和彦 (産業技術総合研究所、総括研究員)

研究項目：単一電子トランジスタ顕微鏡および、単一スピントランジスタの構築

- ・ 本研究グループでは、カーボンナノチューブ (CNT) を用いた単一電荷・スピン計測を実現するために、主に以下の3点に関する研究を推進する。
 1. CNTで構成した電界効果トランジスタ素子あるいは単一電荷トランジスタ素子を搭載した走査型プローブ顕微鏡用カンチレバーの作成と電荷計測への応用
 2. CNTのスピンプローブへの応用と単一電界計測との融合による単一スピン計測の実現
 3. CNT-FET/SETの高感度生体分子検出と単一電荷・単一スピン計測への応用

富士通栗野グループ

① 研究分担グループ長：

栗野祐二（富士通(株)LSI事業本部デバイス開発統括部、統括部長付）

② 研究項目：CNT-SETのセンサー応用に関する研究開発

本研究では、カーボンナノチューブを用いた単一電子トランジスタのセンサー応用を目指す。具体的には、カーボンナノチューブの側壁あるいは末端部に、カルボキシル化などの共有結合、ピレンなどの化学吸着もしくはファンデアワールス結合により官能基を化学修飾し、さらに官能基に検出機能部を修飾するプロセスを開発する。単一電子トランジスタの電気信号測定により感度測定を行い、ガス分子あるいはバイオセンサーとしての性能を評価する。単一電子トランジスタには、触媒金属パターン上にCVD成長したナノチューブを用いる。化学修飾のプロセス開発においては近赤外分光分析法なども併用する。

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

- Takafumi KAMIMURA, Kazuhiro YAMAMOTO and Kazuhiko MATSUMOTO “Effects of Ultra Low Energy Nitrogen Ion Irradiation on Carbon Nanotube Channel Single-Electron Transistor” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 5A, (2004) pp. 2771-2773.
- Takafumi Kamimura, Kazuhiko Matsumoto “Reduction of Hysteresis by Refining Process to Carbon Nanotube Field-Effect Transistors” IEICE TRANS. ELECTRON, E87-C, (2004) 1795-1798
- Kenzo Maehashi, Yasuhide Ohno, Koichi Inoue, and Kazuhiro Matsumoto “Chirality Selection of Single-Walled Carbon Nanotubes by Laser Resonance Chirality Selection Method” Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 858-860.
- T. Yoshimoto, D. Kamimaru, H. Iwasaki, T. Iwata, and K. Matsumoto: “Field emission characteristics from CNT field emitter arrays grown on silicon emitters”, J. Vac. Sci. Technol. B 22(3), 1338 (2004).

- Kenzo Maehashi, Kazuhiro Matsumoto, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura, Eiichi Tamiya “Ultrasensitive Detection of DNA Hybridization Using Carbon Nanotube Field-Effect Transistors” Jpn. J. Appl. Phys. Vol.43 (2004) No.12A pp.L1558 - L1560 (Express Letter)
- Atsuhiko Kojima, Mitsuyasu Shimizu, Chan Kyeong Hyon, Takafumi Kamimura, Masatoshi Maeda, Kazuhiko Matsumoto “Air Stable n-type Top Gate Carbon Nanotube Field Effect Transistors with Silicon Nitride Insulator Deposited by Thermal Chemical Vapor Deposition ” Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L328-L330.
- Takafumi Kamimura, Masatoshi Maeda, Kazue Sakamoto, Kazuhiko Matsumoto “Room temperature single hole transistors by semiconductor carbon nanotube with artificial defects near carrier depletion” Jpn. J. Appl. Phys. 44, (2005) 461-464.
- Daisuke Kaminishi, Hirokazu Ozaki, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto “Air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors with Si₃N₄ passivation films fabricated by catalytic chemical vapor deposition” Appl. Phys. Lett. 86, 113115 (2005)
- Takafumi Kamimura, Kazuhiko Matsumoto “Electrical Heating Process for p Type to n Type Conversion of Carbon Nanotube Field Effect Transistor” Jpn. J. Appl. Phys., 44, (2005) 1603-1605
- Atsuhiko Kojima, Chan Kyeong Hyon, Takafumi Kamimura, Masatoshi Maeda, Kazuhiko Matsumoto, “Protein Sensor Using Carbon Nanotube Field Effect Transistor” Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) pp. 1596-1598.
- M. Maeda, C. K. Hyon, T. Kamimura, A. Kojima, K. Sakamoto, K. Matsumoto “Growth Control of Carbon Nanotube using Various Applied Electric Fields for Electronic Device Applications” Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44, No. 4A, (2005) pp. 1585-1587
- Chan Kyeong Hyon, Atsuhiko Kojima, Takafumi Kamimura, Masatoshi Maeda and Kazuhiko Matsumoto, “Non-contact Atomic Force Microscope Electrical Manipulation of Carbon Nanotubes and Its Application to Room Temperature Operating Single Electron Transistor Fabrication”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 4A, (2005) pp. 2056-2060.
- Kazuhiro YAMAMOTO, Takafumi KAMIMURA and Kazuhiko MATSUMOTO” Nitrogen Doping of Single-Walled Carbon Nanotube by Using Mass-Separated Low-Energy Ion Beams” Jpn. J. Appl. Phys., 44, (2005) 1611-1614.
- Yasuhide OHNO, Koichi INOUE, Takafumi KAMIMURA, Kenzo MAHASHI,

Kazuhiro YAMAMOTO and Kazuhiko MATSUMOTO, "Raman Scattering of Single-Walled Carbon Nanotubes Implanted with Ultra-Low-Energy Oxygen Ions" Jpn. J. Appl. Phys., 44, (2005) 1615-1620.

- Yasuyuki FUJIWARA, Kenzo MAHASHI, Yasuhide OHNO, Koichi INOUE and Kazuhiko MATSUMOTO, "Position-Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Laser-Irradiated Chemical Vapor Deposition" Jpn. J. Appl. Phys., 44, (2005) 1581-1584.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：4件（CREST研究期間累積件数：12件）