

「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、リソグラフィ技術では作製が困難な数ナノメートルスケールのナノデバイスを作製する技術を開発し、実際にデバイス機能を実証することによりデバイスプロセスへフィードバックする手法をとることにより、新機能ナノエレクトロニクスの基本デバイスの実現を目指す。数ナノメートル級のナノデバイスを実現するためのBuilding Blockとして、数ナノメートルの直径を有するカーボンナノチューブと数ナノメートルの大きさのフラーレンを取り上げる。目指すナノデバイスとして、超並列性による古典コンピュータでは実現が困難な計算を高速で行えることが期待されている量子コンピューティングデバイス、超低消費電力・新機能アーキテクチャーが期待できる単電子エレクトロニクスやスピントロニクス、そして、電波と光波の中間で開発が遅れているテラヘルツ波領域の新型超高感度電磁波検出デバイスなどの実現を目指している。これにより、シリコンデジタルエレクトロニクスとは相補的な新機能ナノエレクトロニクスへの展開が期待できる。これまでの研究で、カーボンナノチューブを用いて、単電子インバータや単電子XORゲートなどの基本単電子デバイスの動作実証、カーボンナノチューブ量子ドットの人工原子としての性質の観測、それにとまなうスピン型量子ビットの実現に成功しており、カーボンナノチューブが上記新機能ナノデバイスBuilding Blockとしてたいへんよい資質を持っていることが明らかとなった。また同時に、デバイスプロセスの信頼性・再現性に課題が多くあることがわかり、シリコン集積回路の進展にたとえば、カーボンナノ材料に関しては点接触型でトランジスタ動作の確認に成功した段階であるにすぎないと言える。したがって、カーボンナノ材料を信頼性ある量子ナノデバイスへ応用するには独自のデバイスプロセスの開発とその評価技術の開発が不可欠であることが明らかになりつつある。これに対してわれわれは、高品質のカーボンナノチューブを実際に成長し、量子ナノデバイスを実現するための独自のデバイスプロセスの開発に現在力を注いでいる。カーボンナノ材料は従来の伝統的な半導体を微細化したデバイスより、量子ナノデバイスとして大変よい性質を持つことが明らかになったので、カーボンナノ材料独自の信頼性・再現性あるデバイスプロセスさえ実現されれば、新機能性を予測・期待されながらもこれまで機能実証が困難であった量子ナノデバイスの実現に大きな進歩が見込まれる。

## 2. 研究実施内容

本研究ではカーボンナノチューブとフラレンをBuilding Blockとした新機能ナノデバイスの開発を目的としている。今年度は、カーボンナノチューブを用いて、量子コンピューティングデバイスの基本デバイスの一つであるスピン量子ビット、単電子デバイスの基本デバイスの一つである単電子ロジックゲートを作製するとともに、信頼性・再現性の向上と室温動作のために解決すべきデバイスプロセス上の課題を明らかにすることをを行った。フラレンに関しては、電子線重合による金属化を目指しており、最終的には極微細配線技術への応用を目指しているが、今年度はその基礎メカニズムの理解のために電子状態の解析を行い金属化していることを確認した。以下具体的な研究実施内容について述べる。

### 1) カーボンナノチューブ熱CVD成長技術と関連デバイスプロセスの確立

現在のカーボンナノチューブデバイスプロセスの問題点の一つは、溶液に分散したナノチューブから基板にばらまいてナノチューブを固定しているために、多くのナノチューブがバンドルを形成することである。この手法でも、1本のナノチューブを探し出すことは走査原子間力顕微鏡（AFM）を用いることによりある程度可能となったが、まだ、再現性よく1本のナノチューブを探し出すには至っていない。そこで、直接1本のナノチューブを成長することを目指し、これまでさまざまなグループで行われている熱CVDを用いて単層カーボンナノチューブを成長する技術を確認した。また、成長したナノチューブを半導体微細加工技術と組み合わせてデバイス化する技術の開発もおこなった。ラマン分光法を用いた評価から、単層カーボンナノチューブが成長していることは確認できたが、まだ、この手法を用いて再現性よく単一量子ドットを作製できるには至っていない。また、発光するカーボンナノチューブを作製する手段として、ナノインデント技術を利用して架橋したカーボンナノチューブを作製する技術を開発しているが、まだ、架橋する成長条件を見いだすには至っていない。

### 2) 単電子デバイスの作製とトンネル障壁の評価

単層カーボンナノチューブを用いてCMOS型単電子インバータおよび2入力単電子XORゲートを作製し、約10K以下の低温においてその動作の確認に成功した。これらのデバイスはいずれも、クーロンブロッケード効果を基にしているが、1電子帯電エネルギーは室温程度の大きさを持ちながらも、実際のデバイス動作はせいぜい20K程度までしか確認できない。同様に、単電子トランジスタを作製しても、その動作温度は同様である。このことは、単電子デバイスの動作温度が帯電エネルギーではなく他の要因によって決まっていることを示している。室温で動作する単電子デバイスの実現を目指し、この要因を調べるために電流電圧特性の温度依存性から、金属、半導体ナノチューブの別を問わず、量子ドットを形成しているトンネル障壁の高さがせいぜい10meVであることが明らかになり、これにより、単電子デバイスの動作温度が制限されていることがわかった。このトンネル障壁の形成メカニズムは明らかではないが（おそらくショットキー障壁と思われる）、今後トンネル障壁をさらに大きくするために酸化膜の導入などの手法を用いることが考えられる。

### 3) カーボンナノチューブを用いた人工原子の形成とスピン量子ビットの実現

量子ドットはポテンシャルに3次元的に電子が閉じこめられているという点で人工原子とも呼ばれる。これまで、半導体量子ドットにおいて、人工原子の特徴である電子殻構造の観測が行われてきた。カーボンナノチューブも円周方向に加え長さ方向にも電子を閉じこめれば(量子ドット)、1次元的なポテンシャルに閉じこめられた人工原子としての性質を示すはずである。このことを実際に確認するために、カーボンナノチューブ量子ドットの単電子輸送現象を極低温(30mK)で詳細に調べ、2電子又は4電子からなる電子殻構造を観測することに成功した。この2電子と4電子の違いは、カーボンナノチューブの本来2重に縮退しているバンド縮退がとけたことによるサブバンドの mismatch と閉じこめポテンシャルの間隔の関係で決まることを明らかにした。さらに、人工原子に磁場を印可することにより1電子準位のゼーマン効果を直接観測することに初めて成功し、広い磁場範囲にわたってg因子が自由電子に近い2であることを明らかにした。また、電子殻に電子を2個だけ入れた場合に、2電子間の相互作用をスピン1重項と3重項という形で直接観測することにも成功し、交換相互作用エネルギーを直接求めることができた。カーボンナノチューブ人工原子は、電子軌道に磁場の効果がないことやg因子が2にきわめて近いという点で、半導体人工原子よりもずっと自然の原子に近いことを明らかにした。本実験が示すことは、電子殻に電子を1個入れた状態はスピン量子ビットが実現されている状態であり、磁場によるゼーマン効果が観測されたことはスピン量子ビットを初期化できたことに対応する。その意味で初めてスピン量子ビットの形成に成功したと言える。

### 4) カーボンナノチューブ量子ドットのテラヘルツ応答

3) よりカーボンナノチューブ量子ドットの人工原子としての量子化準位間隔がサブミリ波からテラヘルツ波の周波数領域にあることがわかった。自然の原子では、それは可視からX線に広がり、サブマイクロスケールの半導体人工原子ではマイクロ波領域にあることと比べることができる。カーボンナノチューブ量子ドットの量子化エネルギーのスケールがテラヘルツ帯にあることを利用して、これをテラヘルツ波の量子検波デバイスとして利用することを考えている。本年度は、テラヘルツレーザー照射システムを準備し、多重ドットではあるが、そのテラヘルツ波応答に関する予備的な実験を行ったところ、テラヘルツ波光子を吸収している(量子検波)と思われる現象を観測した。しかし、残念ながら量子ドットが多重ドットであることから直接的な実証には至っていない。

### 5) GaAs/AlGaAs 2次元電子ガス基板上へのカーボンナノチューブ量子ドットの作製

従来カーボンナノチューブデバイスは表面酸化したシリコン基板上に作製されており、基板自身はバックゲートとして利用されてはいるものの、基板を利用した機能性に関する応用は全く行われていない。そこで、十分特性がわかっており、技術が確立しているGaAs/AlGaAs 2次元電子ガス基板上へカーボンナノチューブ量子ドットを作製し、パターン化した基板の2次元電子ガスをゲートとして用いることによりゲート動作の制御、

電荷量子ビットの実現に必要なドット間の容量性結合の制御が可能となる。また、GaAs/AlGaAsをもちいたHEMT（高電子移動度トランジスタ）と複合化することにより、本質的に出力インピーダンスが高い単電子デバイスのインピーダンス変換が可能である。これらの目的を実現する第1歩として、カーボンナノチューブ量子ドットをGaAs/AlGaAs 2次元電子ガス基板上に作製することを初めて行い、2次元電子ガスをゲートとしてカーボンナノチューブ単電子トランジスタを動作させることに成功した。また、GaAs/AlGaAs 2次元電子ガス基板上に作製した量子ポイントコンタクトを制御することにより、ゲート動作のオンオフをすることに成功した。このことは、量子ポイントコンタクトを用いて、量子ドット間の容量的結合のオンオフをできることが可能であることを示したことになり、電荷型量子コンピューティングデバイスの実現に重要な技術となり得ることを示したといえる。

#### 6) フラレーン薄膜の電子線重合に関する研究

フラレーン薄膜に電子線（加速電圧3kV）を照射すると、これまでにない新しいピーナツ型ナノ構造を有するナノカーボンが生成していることを赤外振動分光と理論解析により明らかにしてきた。さらに、このナノカーボンの電子輸送特性をマイクロスケールで測定できる四端子測定（室温・大気下）により調べた結果、電流—電圧特性がオーミックの金属的性質を示し、比抵抗も1-10  $\Omega\text{cm}$ と照射前のフラレーン薄膜のそれ（ $10^8\text{-}10^{14} \Omega\text{cm}$ ）と比較して、桁違いに減少していることを見出した。

この金属的性質を調べる目的で、in situ光電子分光装置を用いて価電子構造を調べた結果、電子線照射とともに、フェルミ準位付近の状態密度（DOS）が半金属であるグラファイトのそれよりも大きくなり、フェルミエッジを横切る金属であることを明らかにした。今回得られた紫外光電子分光スペクトルのフェルミエッジ付近におけるスペクトル形状は、本来バルク金属が示す不連続的な形状とは異なり、パイエルス転移（金属—絶縁体転移）を示す擬1次元物質の金属相におけるスペクトル[B. Dardel et al., Phys. Rev. Lett. **67**, 3144-3147 (1991)]と非常に良く似ていることから、このピーナツ型ナノカーボンがパイエルス転移を示す1次元物質である可能性を強く示唆し、ナノ構造と物性の基礎的な観点で非常に興味深い。

### 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

#### フラレーン重合グループ

- 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

- Hideyuki Maki, Masaki Suzuki and Koji Ishibashi, “Local Change of Carbon Nanotube-Metal Contacts by Current Flow through Electrodes”, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, **4B**, 2027-2030 (2004)
- T. Fuse, S. Moriyama, Y. Aoyagi, M. Suzuki and K. Ishibashi, “Two-electron and four-electron periodicity in single-wall carbon nanotube quantum dots”, Superlattices and Microstructures, **Vol. 34**, **3-6**, 377-382 (2004)
- M. Suzuki, D. Tsuya, S. Moriyama, T. Fuse, Y. Aoyagi and K. Ishibashi, “Carbon nanotubes as a building block of quantum dot devices”, Physica E **24**, 10-13 (2004)
- S. Moriyama, K. Toratani, D. Tsuya, M. Suzuki, Y. Aoyagi and K. Ishibashi: “Electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes”, Physica E, **24**, 46-49 (2004).
- D. Tsuya, M. Suzuki, S. Moriyama, Y. Aoyagi and K. Ishibashi, “Observation of the discrete quantum levels in multi-wall carbon nanotube quantum dots”, Physica E **24**, 50-53 (2004)
- S. Moriyama, T. Fuse, M. Suzuki, Y. Aoyagi and K. Ishibashi: “Selecting single quantum dots from bundle of single-wall carbon nanotubes using effect of the large current flow”, Science and Technology of Advanced Materials, **Vol. 5**, **(5-6)**, September-November, 613-615 (2004)
- K. Ishibashi, Y. Moriyama, T. Fuse, “On the realization of quantum computing devices with carbon nanotube quantum dots”, IEICE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS **E87C (11)**: 1799-1803 NOV (2004)
- S. Moriyama, T. Fuse, M. Suzuki, Y. Aoyagi and K. Ishibashi: “Importance of electron-electron interactions and Zeeman splitting in single-wall carbon nanotube quantum dots”, Physica **E 26**, 473-476 (2005)
- 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 **65**, 343-348 (2004)
- J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono and T. Hara, “Electrical properties of a two-dimensionally hexagonal C60 photopolymer”, J. Appl. Phys. **96**, 443-445 (2004)
- 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)
- Y. Ito, N. Djourellov, T. Suzuki, K. Kondo, Y. Ito, V. Shantarovich, and J. Onoe, “Application of coincidence Doppler-broadening spectroscopy to different carbon phases”, MATERIALS SCIENCE FORUM **445**, 310-312 (2004)
- J. Onoe, A. Nakao, and A. Hida: “Valence photoelectron spectra of an electron-beam irradiated C60 film”, Appl. Phys. Lett. **85**, 2741-2743 (2004)
- J. Onoe, A. Nakao, and T. Hara, “*In situ* x-ray photoelectron spectroscopic and density-functional studies of Si atoms adsorbed on a C60 film”, J. Chem. Phys. **121**, 11351-11357 (2004)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：1件）