

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成 20 年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告

松本和彦

大阪大学 産業科学研究所・教授

量子界面制御による量子ナノデバイスの実現

§1. 研究実施体制

(1) 松本グループ

- ① 研究代表者: 松本 和彦 (大阪大学産業科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・全周ナノメモリの開発
 - ・グラフェンバイオセンサーの開発
 - ・カーボンナノチューブのカイラリティー制御成長

(2) 永宗グループ

- ① 主たる共同研究者: 永宗 靖 (産業技術総合研究所、主任研究官)
- ② 研究項目
 - ・全周ナノメモリの開発

§ 2. 研究実施内容

(文中右肩の番号は § 3(3-1) 原著論文リストの文献番号に対応する)

1. 量子細線ナノメモリの開発 (松本/永宗グループ)

前年度までに、半周量子ナノメモリの作製に成功し、従来のフラット構造のメモリと比較して電界集中効果により 1/10 の書き込み電圧を実証し、かつ低温ながら正孔の一個一個の電荷移動を観測した⁴⁾。

本年度、CREST で購入した原子層デポジション装置を活用して全周ナノメモリの作製に成功し、室温における量子多値化を実証した。これは本 CREST の最終目標を達成した事を意味する。以

下に詳細を述べる。

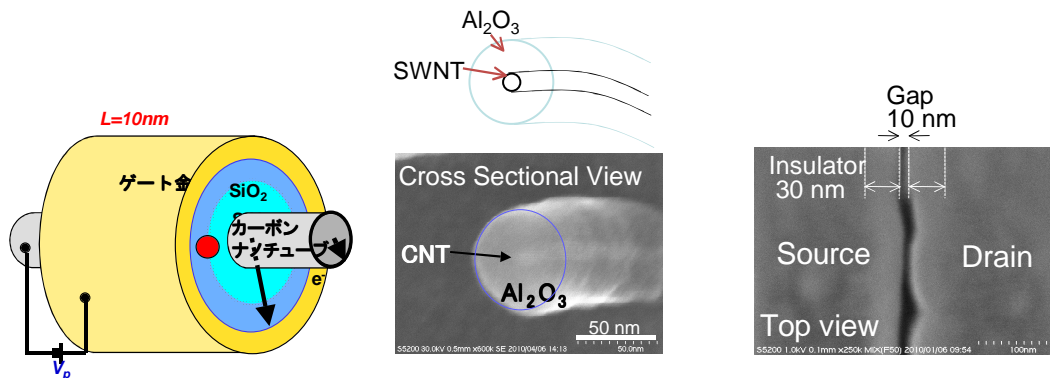


図 1、全周ナノメモリの模式図と SEM 写真

図 2、原子層堆積法により形成した 10nm ギャップ

最終目標である図 1 の模式図に示す全周ナノメモリを構成する為に、原子層堆積法を駆使し、図 1 の SEM 写真に示すように、カーボンナノチューブ全周にわたって絶縁物を形成することに成功した。さらに同原子層堆積法を用いて横方向に絶縁物を堆積し、図 2 に示すように容易に 10nm のゲート長を形成する手法を開発した。ゲート長を短くする事によりチャージングエネルギーが増大し、

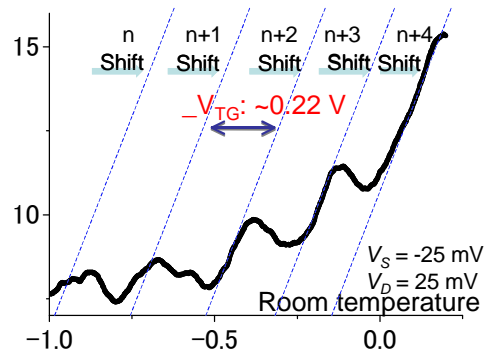


図 3、室温量子多値化メモリ特性

室温でのクーロンブロッケード効果がより明瞭に観察できる様になる。これらの手法を用いて、ゲート長 10nm の全周ナノメモリを作製して室温で特性を測定したところ、図 3 に示すように、室温において電子が一個一個界面に蓄積され、閾値電圧がシフトしていくメモリ効果を得ることに成功した。縦軸はドレイン電流、横軸はトップゲート電圧である。これは研究目標である、室温量子多値化を実証したことを示す。また一電荷の注入は 0.22V であり、これは従来のフラッシュメモリの 1/100 の低電圧値である。従って、本研究の目標値である 1/10 の低電圧動作より、さらに一桁低い動作実証に成功した。

2. 粒子性／波動性制御デバイス (永宗グループ)

本研究テーマに関しては、前年度、粒子性と波動性の中に近藤共鳴領域が存在し、その近藤温度を従来のフェルミエネルギーの操作で制御する方法以外に、トンネル確率を制御する事で制御できる事を初めて示した。本成果は本 CREST の目標以上を達成した成果であり、今年度の進展はない。東日本大震災で筑波の装置が被災し、研究進展が不可能であった。

3. グラフェンバイオセンサーの開発 (松本グループ)

今年度からの新しいテーマとして、ナノカーボン的一种であるグラフェンを用いたバイオセンサーを取り上げる。グラフェンは2次元物質であるため、ナノチューブと比較してオーミック電極が形成しやすく、電界効果トランジスタ(FET)のチャネルとして用いる場合は、CNT より有効である事が期待される。さらに CNT と同様に高移動度である為に、バイオセンサーに用いる場合に高感度特性が期待される。本研究ではグラフェンのデバイス応用へ研究を展開し、世界で初めてグラフェンを溶液中で用いたバイオセンサーの実証に成功した^{3),7)}。

図4に模式的に示すグラフェントランジスタでは溶液中において、電圧印加による電解溶液中の電荷移動により、グラフェン界面に数 nm 厚さの電気2重層が形成され、これが極薄膜の絶縁膜として動作することを見だし、トランジスタ特性が2桁以上向上することを実証した。従来の絶縁膜として働く酸化シリコン膜の膜厚 $\sim 100\text{nm}$ と比較して電気2重層の膜厚が薄いため、トランジスタ特性が向上した。これにより、予想以上の高いバイオセンシングが得られ、 10pM の濃度の検出まで達成できた。さらにグラフェン表面を図5に示す様に IgE アプタマーで修飾する技術を初めて開発し、選択性を付与したバイオセンサーの開発も世界で初めて成功した。図6は、BSA や SA などには感知せず、IgE のみに反応して電流が変化し、IgE の選択的検出に成功した結果を示す。

図 4、グラフェンバイオセンサの
模式図と電気2重層

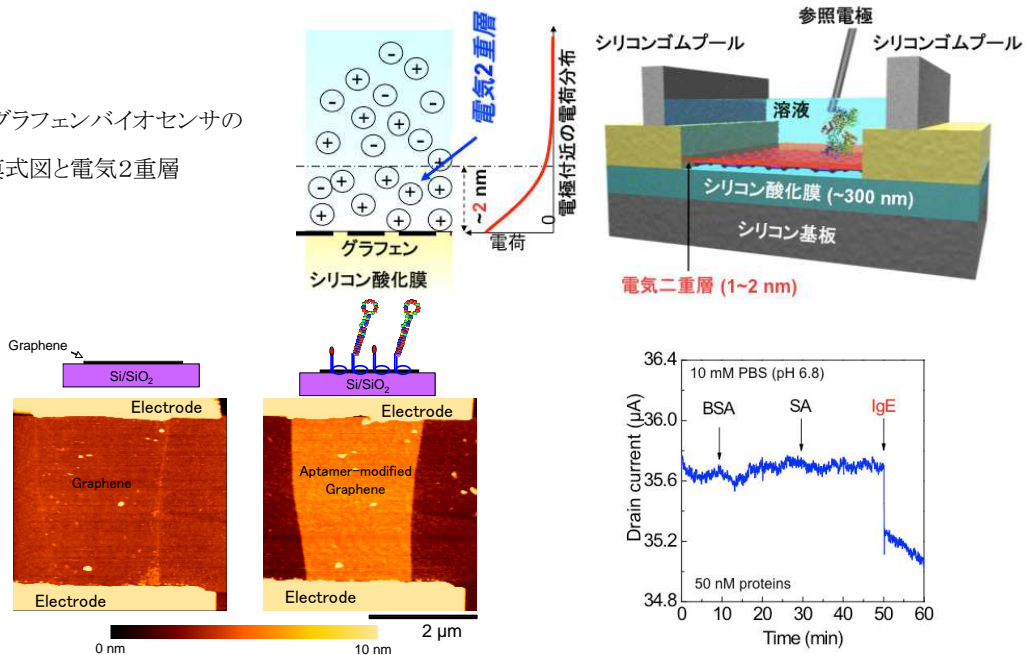


図 5、グラフェン表面のアプタマー分子の修飾の有無
の AFM 像図

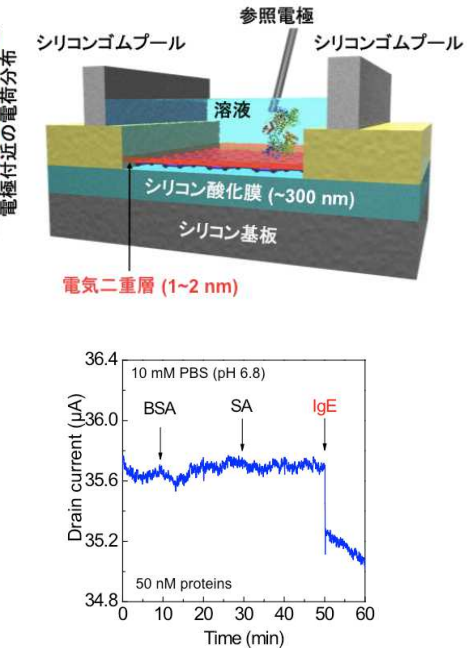


図 6、アプタマー修飾グラフェンによる
IgE 選択検出

4. カイラリティー制御成長確立 (松本グループ)

本研究において、レーザー光の波長エネルギーに共鳴吸収したカイラリティーのナノチューブを選択成長する事を目指している。基板は図7に示した様に Ti 金属を埋め込んだ構造を有しており、アルミナの上のコバルトが触媒として働く。

図8はレーザー照射時の各層の温度分布をグリーン関数法で求めた結果である。図からわかるように、チタン層がレーザー光を吸収し、その下部の酸化シリコン層の断熱効果もあって効率的に温度が上昇していることがわかる。この結果は期待していた通りであり、コバルト層の触媒微粒子化における、本基板構造の有効性が確かめられたといえる。しかし、光共鳴効果については、光強度分布が重要である。図9にチタン層と酸化シリコン層の厚みをいろいろ変えたときのチタン層光吸収量と基板表面光強度を計算した結果を示した。光吸収量や光強度が石英層の厚みに対し波打っているのはシリコン層の光反射による干渉効果が原因である。図中の黄色い縦矢印が本研究で用いた基板構造にあたる。矢印をみると、本研究に用いた基板は、図9(a)より、確かにチタン層光吸収が大きく加熱効率の良い構造といえるが、図9(b)より表面光強度は干渉による打ち消しあいのため、逆に弱い構造であったことがわかった。以上の結果を踏まえると、光共鳴効果を用いたカイラリティ制御をめざすには、表面光強度が極大となるような基板構造を採用すべきであることが判明した。次年度以降、この指針にそって実験を遂行する予定である。

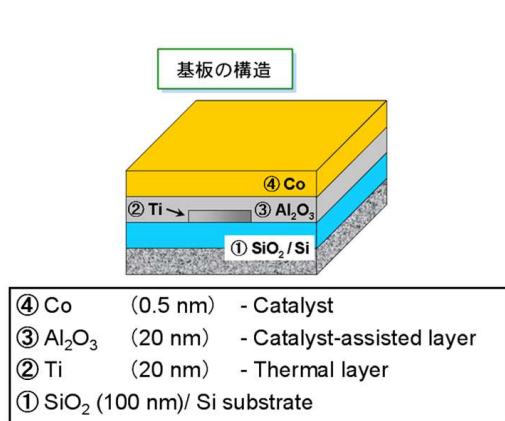


図7、基板構造

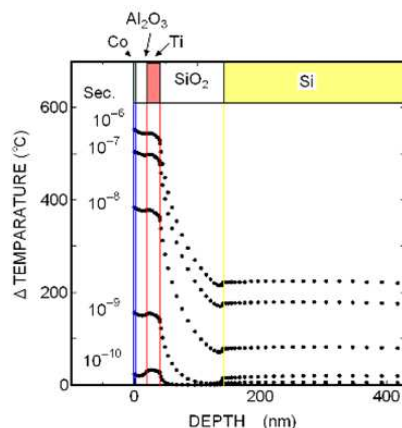


図8、基板深さ方向の光照射時温度分布

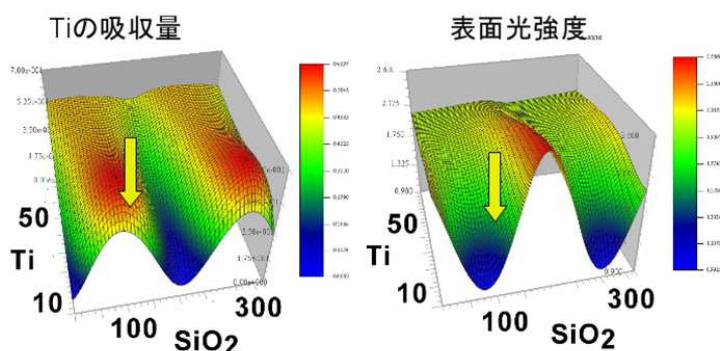


図9、層厚を変えたときのチタン層光吸収量(a) (左)と表面光強度(b) (右)

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Yasufumi Hakamata, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "External-Noise-Induced Small-Signal Detection with Solution-Gated Carbon Nanotube Transistor.", *Appl. Phys. Express* 4, 2011, (DOI: 045102)

2. Ryota Negishi, Hiroki Hirano, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, and Yoshihiro Kobayashi, "Layer-by-Layer growth of graphene layers on graphene substrates by chemical vapor deposition.", *Thin Solid Films*, 519, pp. 6447-6452, 2011.

3. Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, and Kazuhiko Matsumoto, "Graphene field-effect transistors for label-free chemical and biological sensors.", *SPIE Proceedings of Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications III*, 8031-21, 2011.

4. Takahiro Otori, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, Yutaka Hayashi, and Kazuhiko Matsumoto, "Quantized characteristics in carbon nanotube-based single-hole memory with a floating nanodot gate.", *Appl. Phys. Lett.* 98, 2011. (DOI: 223101)

5. Yasufumi Hakamata, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "Robust Noise Characteristics in Carbon Nanotube Transistors Based on Stochastic Resonance and Their Summing Networks.", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 2011. (DOI: 06GE03)

6. Ryota Negishi, Hiroki Hirano, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, and Yoshihiro Kobayashi, "Thickness Control of Graphene Overlayer via Layer-by-Layer Growth on Graphene Templates by Chemical Vapor Deposition.", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 2011. (DIO: 06GE04)

7. Yasuyuki Sofue, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "Highly Sensitive Electrical Detection of Sodium Ions Based on Graphene Field-Effect Transistors.", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 2011. (DOI: 06GE07)

8. Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "Label-Free Aptamer-Based Immunoglobulin Sensors Using Graphene Field-Effect Transistors.", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 2011. (DOI: 070120)

9. Masuhiro Abe, Yasuhide Ohno, and Kazuhiko Matsumoto, "Schottky barrier control gate-type carbon nanotube field-effect transistor biosensors.", *J. Appl. Phys.* 111, 2012. (DOI: 034506)

(3-2) 知財出願

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 2 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)