

「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

(大阪大学産業科学研究所 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。また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1)カーボンナノチューブの成長制御、2)カーボンナノチューブデバイス特性制御、3)カーボンナノチューブバイオセンサー応用開発の3つに大別され、これらを平行開発することにより最終目標を達成する予定である。本年では1)のカーボンナノチューブの成長制御において、成長中の電流モニターにより、カーボンナノチューブの電極間成長本数を1本ずつ制御することに成功した。2)のカーボンナノチューブデバイス特性制御においては、①カーボンナノチューブの一次元性に起因する量子伝導特性が得られた。②従来カーボンナノチューブトランジスタで問題であった電流の時間変動と大きなヒステリシス特性の問題を解決することに成功した。これによりカーボンナノチューブトランジスタの信頼性が大幅に向上した。③FIB を用いてカーボンナノチューブに2つの欠陥を導入してトンネル接合とし、室温で動作する単一電子トランジスタの作成法を開発した。④異なった磁性金属を電極とするカーボンナノチューブスピンバルブを作成し、35%という高いオン／オフ比を得た。3)のカーボンナノチューブバイオセンサー応用開発においては、①カーボンナノチューブにデバイ長より短いアプタマーを修飾することにより、蛋白質の検出に成功した。②トップゲート構造カーボンナノチューブ FET のトップゲートを用いて抗原／抗体反応を起こし、選択的に蛋白質の検出に成功した。③カーボンナノチューブを作用電極として用いたアンペロメトリックな測定方法において、アミノ酸の高感度検知に成功した。

以上の成果により、デバイス作製プロセスはほぼ確立し、バイオセンシング技術も確立した。今後両者をあわせて単一電子センシングの研究目標を達成する予定である。

富士通栗野グループでは、CNT-SET のセンサー応用を狙い、これまでに CNT への高スループットでの表面化学修飾を可能にする VUV ドライ修飾技術を開発し、カルボキシル基の高速導入に成功し、さらにセンサーのトランスドューサとしての CNT チャネルデバイスの安定

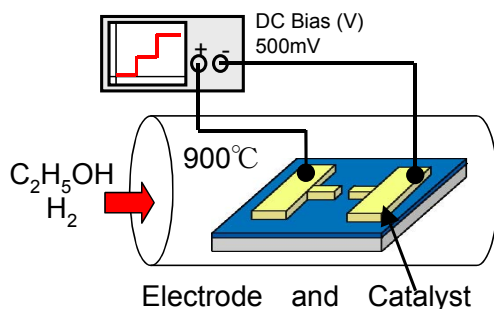
化のためのプロセス開発を行ってきた。本年度は、カーボンナノチューブへの化学修飾技術として、カルボキシル基では適用できない物質のための含窒素官能基のドライ化学修飾を検討した。またセンサー素子技術として、CVD 成長ナノチューブの電流コラプス除去とトランジスタとしての歩留りの大幅な向上を行った。今後、化学修飾プロセスをデバイスに導入していく。

2. 研究実施内容

本研究では以下の 1) 2) 3) 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成長制御

カーボンナノチューブをチャンネルとして用いる電子デバイスにおいて、電極間の本数制御は必要不可欠な技術であるが、従来この制御は不可能であった。本研究開発においてカーボンナノチューブを電極間に成長する際、図1に示すように電極間の電流をモニターした。その結果、モニター電流は時間の経過と共にデジタル的に階段状に変化する様子が観察された。カーボンナノチューブ成長後、電極間に架橋成長したカーボンナノチューブの本数を電子顕微鏡と Electrical Break down 法で確認したところ、架橋成長した本数と、成長中の電流モニターの階段の数が一致することが分かった。すなわち、電極間にカーボンナノチューブが架橋するたびに、モニター電流が階段状に増加することを示している。この事実を用いると、モニター電流が一つ目の階段で1本の、2つ目の階段で2本のカーボンナノチューブが電極間に架橋していることを意味している。これにより、電流をモニターして成長することにより、一本一本正確に本数を制御して電極間にカーボンナノチューブを成長できることを示した。



2)カーボンナノチューブデバイス特性制御

2-1 一次元量子伝導

カーボンナノチューブは理想的な一次元構造を有し、その状態密度も STS 測定により一次元状態密度構造を示すこともすでに実証済みであるにもかかわらず、その伝導特性で量子コンダクタンスの階段特性を示した報告例はない。本研究において、カーボンナノチューブをチャンネルとするトランジスタ構造において超高真空中で高電流を印加、加熱することによりカーボンナノチューブ表面の酸素を脱離する。この素子に最適なドレイン電圧とゲート電圧を印加することにより、ドレイン電流はゲート電圧に対して階段特性を示した。ドレイン電流の階段特性は、ゲート電圧に対して、

exponential で増加し、あるゲート電圧でほぼ一定のドレイン電流になる階段状特性を示す。ゲート電圧の増加によりこの階段特性を繰り返す。本実験では3つの階段特性まで得られた。そのコンダクタンスは一定の量子コンダクタンスの値にはならない。本特性は、金属電極／カーボンナノチューブ界面のショットキーバリアをトンネルするキャリアがそのショットキーバリア幅で制御されている。金属電極のフェルミレベルがカーボンナノチューブの一次元状態密度のピークに一致すると、高い電子密度によりフェルミレベルはこの位置にピンニングされ、ゲート電圧を増加させてもショットキーバリア幅はほとんど一定となる。従ってドレイン電流のゲート電圧に対する増加は鈍り階段特性が出現する。理想的な状態密度を仮定し、ショットキーバリアをトンネルするキャリアのトンネル確率のゲートバイアス依存性を計算したところ、実験結果をよく表すことが分かった。本研究により初めてカーボンナノチューブの一次元状態密度を示す伝導特性が得られた。

2-2 カーボンナノチューブ電界効果トランジスタの特性安定化

従来、カーボンナノチューブをチャネルとした電界効果トランジスタは大きなヒステリシス特性と、電流が時間経過に対して大きく変動するという問題を有しており、実用化の大きな妨げになっていた。例えばドレイン電圧を $-5\text{V} \sim +5\text{V}$ 往復印加すると、 $2 \sim 3\text{V}$ という巨大なヒステリシスを生じる。また電流の時間変動は $20 \sim 30\%$ にも達する。これらの特性の変動は、従来カーボンナノチューブの表面に付着した水と酸素の影響であるとの報告があった。しかしながら、カーボンナノチューブを 700°C の高温で加熱したのち窒化シリコン薄膜で保護し、水、酸素を完全に除去したカーボンナノチューブ電界効果トランジスタにおいてもヒステリシス特性は生じてしまうことを見出し、水、酸素の除去のみでは特性の安定化に充分でないことが分かった。本研究において、この不安定性の原因はデバイス作製中にカーボンナノチューブ表面に付着するフォトレジストであると予測し、カーボンナノチューブと金属電極界面、およびカーボンナノチューブチャネル表面にフォトレジストが一切付着しないプロセスを開発した。これにより、トランジスタのヒステリシスはドレイン電圧の $-5\text{V} \sim +5\text{V}$ 往復印加において 0.1V 以下に抑制することができ、また電流変動も 0.1% 以下に抑制できた。これにより、カーボンナノチューブトランジスタの大幅な安定化に成功した。

2-3 異なった磁気金属を用いたスピバルブ

カーボンナノチューブのバリスティック伝導特性を利用すれば、効率の高いスピバルブの形成が可能になると考えられる。従来カーボンナノチューブをチャネルに用いたスピバルブでは、ソース・ドレイン電極金属に同じ磁気金属を用いていた。したがって原理的には同じ保磁力を有するためにスピバルブは形成されないはずであるが、ソース・ドレイン金属のいずれかの電極の微小なドメインの磁化反転により、スピン反転が生じるとされてきた。この手法では充分高いオン・オフ比のスピバルブが形成できなかった。本研究においては、ソース・ドレインにそれぞれコバルトと鉄という保磁力の異なった磁気金属を用いスピバルブを形成した。チャネル長は 500nm とした。外部磁場を $-500\text{mT} \sim +500\text{mT}$ 往復印加することにより、スピバルブ特性が得られ、そのオン・オフ比は 35% にも上った。またネール効果によると思われるピーク位置のシフトも観察された。この手

法により、高いオン・オフ比を有するスピバルブの作製が可能になった。チャネル長のより微細化により、より高い特性が得られると期待される。

2-4 トップゲート構造 FET による選択的バイオ蛋白質バイオセンサー

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体を修飾し、リン酸緩衝溶液中において抗原を添加し、抗原・抗体反応を電氣的に測定しようとする試みを従来から行ってきたが、電流の大きな変動とノイズのために、明確な抗原・抗体反応を検出することは困難であった。本年度、上記2-2で開発した特性の安定化したカーボンナノチューブトランジスタを用い、そのトップゲートに豚血清アルブミンの抗体を物理吸着させ、リン酸緩衝溶液中で抗原を添加することにより、濃度に依存したトランジスタの閾値電圧のシフトを観察し、7000nmol/l の抗原の添加により、0.19 V の閾値電圧シフトの観察に成功した。抗原の濃度としては 70nmol/l から 7000nmol/l まで検出した。7000nmol/l 以上では抗体がすべて抗原と反応し、閾値電圧のシフトは飽和することを見出した。また検出限界感度として、電流のノイズの関連から40nmol/l と見積もられた。また抗原・抗体として豚血清アルブミンと牛血清アルブミンとを用いて同様の実験を行い、相互の抗原・抗体反応は生じることがなく、選択的に抗原・抗体反応を電氣的に検知できることを初めて明らかにした。これにより、カーボンナノチューブを用いたボルタノメトリック蛋白質検知の可能性が明らかになった。

2-5 アンペロメトリックバイオセンサー

カーボンナノチューブをバルク的な電極として用い、電気化学反応を利用してアミノ酸および蛋白質の選択的な検出を行った。通常の電気化学反応では白金を電極として用いる。本研究ではこの白金電極上にカーボンナノチューブを多数成長し、表面積を数桁大きくした。本素子上にPDMS を用いて溶液溜を作りつけ、この中にアミノ酸を含んだリン酸緩衝液を満たす。参照電極と対極を挿入し、対極・カーボンナノチューブ作用極間に電圧を印加し、アミノ酸の酸化電流を検出した。その結果、トリプトファン、チロシンなどのアミノ酸は、通常の白金電極を用いる場合に比べて、表面積の増加により2桁近く感度が向上することを見出した。同様の手法を利用して前立腺特異抗原の選択的な検出にも成功し、検出感度として 0.5ng/mL を得た。

富士通グループ

1. VUV 照射法を用いた CNTドライ化学修飾(アミノ化、アルキル化)(富士通栗野グループ)

目的はカルボキシル基では適用できない物質のための含窒素官能基のドライ化学修飾である。ドライ化学修飾の方法としては図1に示すような光励起反応システムを用いた。具体的にはシステム内にSi基板上に成長させたMWNT試料を配置、ここにTEA(トリエチルアミン)を導入し、試料直上から、VUV($\lambda=172\text{nm}$)を照射するといった方法を用いた。VUVによってラジカル化したTEAをMWNTに結合させる、もしくはTEA自体をMWNTに吸着させることが狙いであり、これはn-typeトランジスタにも応用できる技術である。結果を以下に示していく。図2に示すようにガス導入・VUV照射後のサンプルのXPSの結果からC-N結合が存在すること確認した。結合物の

化学構造を近赤外分光分析法による同定を試みたが、IR 感度不足のため特定できなかった。今後は C-N 結合が CNT との化学結合か、ラジカルの再結合かを明らかにするため、SWNT トランジスタでの実験を試みる。

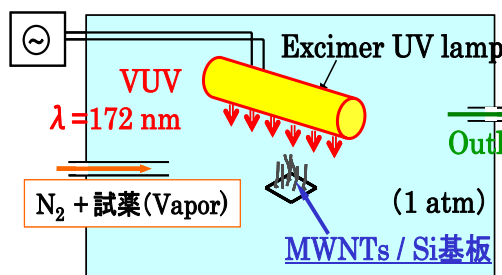


図1 VUV 照射 CNTドライ修飾法

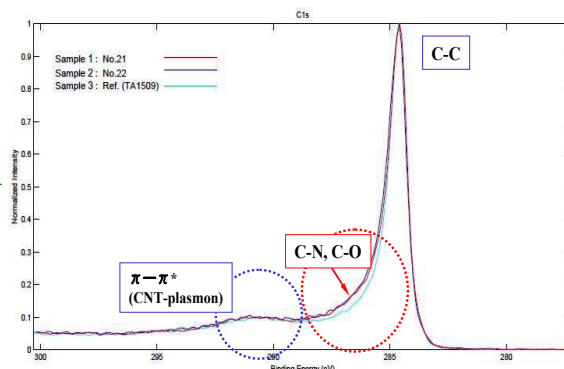


図2 TEA 導入 VUVドライ修飾後の CNT の XPS 評価

2. センサー技術としての CVD 成長ナノチューブデバイス安定化（富士通栗野グループ）

高感度センサー応用実現には、トランスデューサ自身の安定動作が必須となる。通常、チャネル界面やパッシベーション膜中の荷電粒子トラップは、ゲート電圧-ドレイン電流特性のヒステリシスやドレイン電流-電圧特性の電流コラプスとなって表れる。今回は電流コラプス除去を目的に CNT-FET の高温真空処理を行った。Fe 触媒で CVD 成長した SWNT をチャネルとするバックゲート CNT-FET を作製、これに 150℃ , 1E-5Pa, 12h を施した。

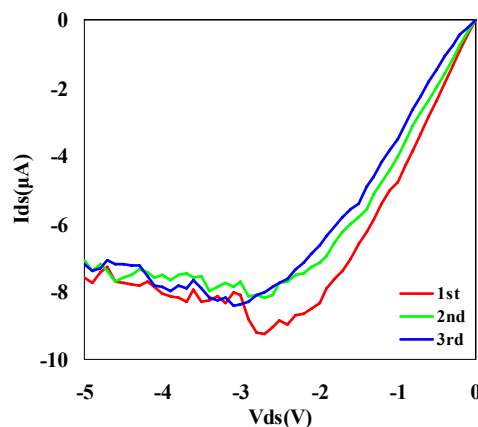
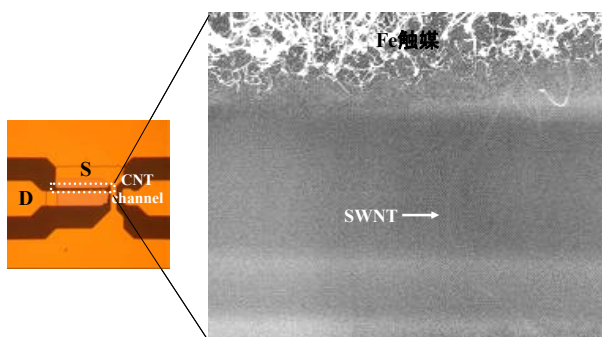


図3 CNT-FET 構造とドレイン電流-電圧特性

処理前特性では、チャネル界面、パッシベーション膜中の荷電粒子トラップに起因する電流コラプスが見られる (1st sweep 時よりも 2nd, 3rd sweep 時に電流低下がある)。CNT-FET は、チャネル表面積が非常に大きいため、荷電粒子トラップとして、チャネル表面への不純物の物理吸着が考えられる。そこで高温真空処理を施し、吸着不純物を除去を行う。処理後真空保持状態での特性を図 4(a)に示す。電流コラプスがなくなるとともに、飽和電流値低下も起きている。その後、大気開放した場合(図 4(b))は、電流コラプスが除去されるとともに飽和電流値の回復が見られる。以上の結果から、i)電流コラプスの原因は、CNT 表面の吸着不純物による荷電粒子トラップである、ii)吸着不純物は高温真空処理によって除去

できる, iii)吸着した酸素が p-type ドーパントの役割を担っている可能性が高い、ことなどが分かった。今後は、荷電粒子トラップの原因となる吸着不純物の特定と、ヒステリシスの除去を組み合わせしていく。

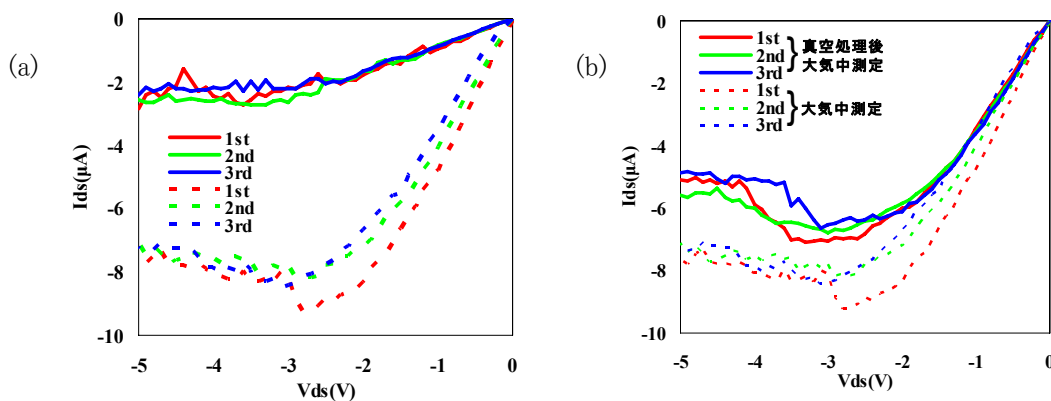


図4(a,b) 処理後の真空保持、大気開放の特性変化

3. 研究実施体制

阪大グループ

- ①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）
- ②研究項目：バルクカーボンナノチューブを利用したアンペロメトリックバイオセンサーの開発、カーボンナノチューブスピンバルブの試作、カーボンナノチューブ FET の安定動作を行う。

産総研グループ

- ①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）
- ②研究項目：カーボンナノチューブの量子伝導、単一電子トランジスタプローブの試作、カーボンナノチューブ FET を用いたボルタノメトリックバイオセンサーの開発を行う。

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：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（原著論文）発表

- 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" , Jpn. J. Appl. Phys. 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 MAEHASHI, 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 MAEHASHI, 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.
- Kagan Kerman, Yasutaka Morita, Yuzuru Takamura, Eiichi Tamiya, Kenzo Maehashi, Kazuhiro Matsumoto “Peptide Nucleic Acid-Modified Carbon Nanotube Field Effect Transistor for Ultra-sensitive Real Time Detection of DNA Hybridization” NanoBiotechnology, Vol.1, No.1, (2005) pp. 65 – 70.
 - Tomomi Yoshimoto, Tatsuo Iwata, Kazuhiko Matsumoto
“Field-Emission Characteristics from Carbon Nanotube Single Tip Grown on Si Cone” Jpn. J. Appl. Phys., 44, 9A (2005) 6739-6741.
 - Takafumi Kamimura, Kazuhiro Yamamoto, Takushi Kawai, and Kazuhiko Matsumoto
“n-type Doping for Single Walled Carbon Nanotube by Oxygen Ion Implantation with Ultra-low Energy Ion Beam of 25eV” Jpn. J. Appl. Phys., 47, (2005)
 - Daisuke Kaminishi, Hirokazu Ozaki, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Yasuhiro Seri, Atsushi Masuda, and Hideki Matsumura, "Air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors with Si₃N₄ passivation films fabricated by catalytic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 113115.
Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology 11 March 28, 2005
 - Kenzo Maehashi, Yasuhide Ohno, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "Laser Resonance Chirality Selection in Single-Walled Carbon Nanotubes", AIP Conference Proceedings of 27th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors 772 (2005) 1023.
 - Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Akinori Saeki and Seiichi Tagawa, "Transport Properties of Charge Carriers in Single-Walled Carbon Nanotubes by Flash-Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity Technique", AIP Conference Proceedings of 27th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors 772 (2005) 1041.

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：2 件（CREST 研究期間累積件数：15 件）