

「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。

松本グループの研究内容は1)カーボンナノチューブバイオセンサー応用開発、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の物性制御の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。平成18年度は3種類のバイオセンサーの開発を行い、特筆すべきことはバイオセンシングの定量的検知に成功したことである。また半導体プロセスで用いられている絶縁膜を通したスルーイオン注入プロセスを、カーボンナノチューブ FET に適用し、その特性制御に成功した。物性評価としては、熱励起電流からカーボンナノチューブのバンドギャップを求める新しい手法の開発に成功した。これらの成果を以下に詳述する。

富士通栗野グループでは、CNT-SET のセンサー応用を狙って、これまで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に、電流コラプス除去などのプロセス開発を行ってきた。本年度は、安定動作を考えた際にもう一点重要となる半導体チャネルの選択形成に向けて、触媒微粒子制御による CNT チャネルの半導体比向上を検討すると同時に、安定動作に向けた大電流化を検討した。今後、センサーのための安定デバイス実現にむけて微粒子触媒技術をセンサー用デバイスに適用し最適化を行っていく。

## 2. 研究実施内容

松本グループでは以下の 1) 2) 3) の 3つの項目に大別して研究を推進した。

### 1-1. カーボンナノチューブバイオセンサーによる定量的検出

前年度、図に示す様なカーボンナノチューブトップゲート構造電界効果トランジスタ(CNTFET)を用いて、豚血清アルブミン(PSA)とネズミ免疫グロブリン(MigG)を選択的に定性的に検出することに成功した。今年度は同様の手法を用いて、PSA の定量的検出が可能になった。図に示す

CNTFET のトップゲートに PSA の抗体を固定し、燐酸緩衝液中で PSA の濃度を変化させながら CNTFET の電流変化  $\Delta I_D$  を測定し、 $\Delta I_D$  の PSA 濃度依存性を図の赤点のように得た。この実験結果を気体で用いられるラングミュアの式を溶液中の式に拡張して用い、実験結果を図の実線で示すようにフィッティングしたところ、両者は非常によい一致を見た。このフィッティングから平衡常数を求め、PSA 抗原／抗体反応の結合エネルギーを求めたところ、 $\Delta E = -0.41 \text{ eV/mol}$  と求められた。この値は他の手法から求められた値と一致しており、本実験が実際に PSA 抗原／抗体反応を測定していることの裏付けとなった。電氣的測定から抗原／抗体反応の結合エネルギーを求めたのはこれが初めてである。従って本測定手法は定量的評価も可能であることが実証された。

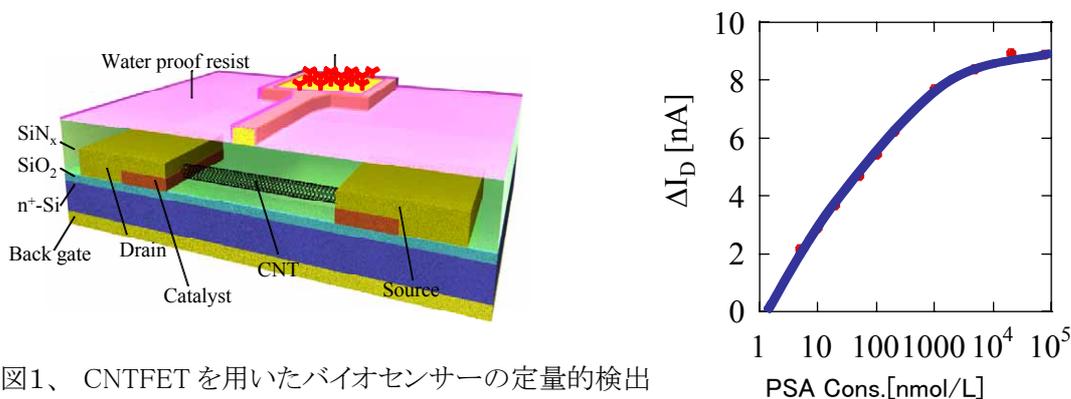


図1、CNTFETを用いたバイオセンサーの定量的検出

#### 1-2. アプタマーによるアレルギー抗体の定量的検出

カーボンナノチューブに抗体を直接修飾して抗原を検知する手法が考えられる。しかし免疫グロブリン IgG 抗体の様なサイズが数 10nm もある様な抗体をカーボンナノチューブに固定すると、緩衝溶液中での抗原／抗体反応がデバイ長の外側で生じてしまい、抗原の電荷をカーボンナノチューブで検知することが不可能になる。この問題を解決する手法をして、サイズがデバイ長以下の 2nm の免疫グロブリンアプタマーをカーボンナノチューブに修飾し、緩衝溶液中で免疫グロブリンとの反応を電氣的に検知することに成功した。アプタマーはシングルストランドの DNA であり、多くの負電荷を有している。免疫グロブリンは、正負いずれの電荷も有している。免疫グロブリンの正の電荷が、アプタマーの負の電荷を中和することにより、カーボンナノチューブ内を流れている正孔電流を減少させた。この電流の減少分と濃度の関係をラングミュアの式を用いて解析し、アプタマー／免疫グロブリン反応の結合エネルギーを算出し、 $\Delta E = -0.51 \text{ eV/mol}$  と求められた。この値は他の手法から求められた値と一致しており、本手法を用いても定量的バイオ検知が可能であることを実証できた。

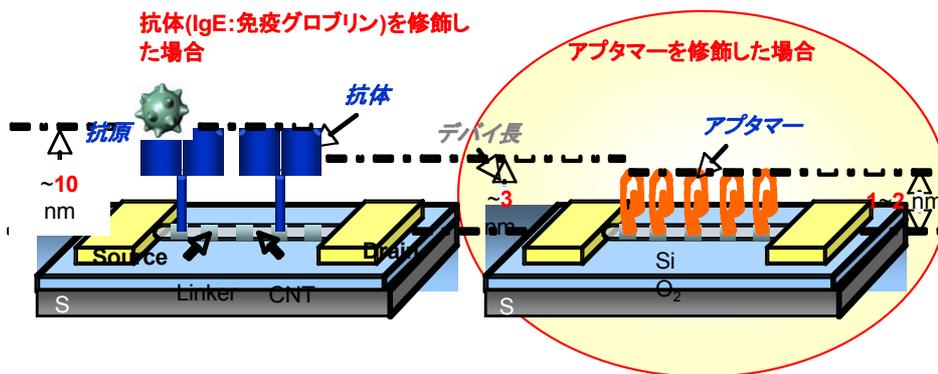


図2、アプタマーを利用した免疫グロブリンの定量的検出

### 1-3. アンペロメトリックバイオセンサによる蛋白質の選択的高感度検知

前年度、カーボンナノチューブを表面積の巨大な電極として用いることにより、アミノ酸を通常の白金電極の100倍以上の感度で検出できることを示した。本年度、同様の手法を用いて蛋白質の選択的検知が可能であることを実証し、かつ集積化することに成功した。蛋白質として前立腺特異抗原(PSA)を用いた。カーボンナノチューブ電極にリンカーを用いて PSA 抗体を固定化し、磷酸緩衝液中に PSA を導入して抗原/抗体反応を生じさせ、その結果をボルタノグラムで測定した。その結果、PSA 抗原/抗体反応をした場合の酸化電流は、抗体のみや、PSA 以外の抗原を導入した場合と比較して、PSA 濃度が 0.5ng/ml まで検出できることを実証し、実用に耐えることを示した。また、同一試料上に、参照電極と対極集積を作り込み、かつグルコースや GPT センサーを集積し、かつセンシングすることに成功した。さらに測定サンプルの微少化に必要な不可欠なマイクロ TAS システムを組み込み、MEMS で作製した送液ポンプで溶液を自動に流入/排出してセンシングすることに成功した。

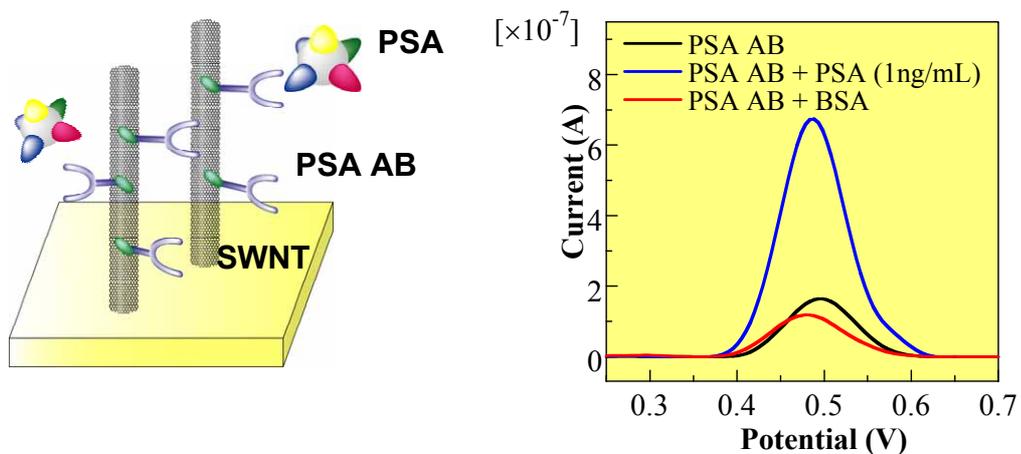


図3、アンペロメトリックバイオセンサによる蛋白質の選択的検出

## 2) スルーイオン注入によるカーボンナノチューブデバイスの伝導特性制御

カーボンナノチューブ電界効果トランジスタ(CNTFET)の伝導特性を変調させる為に、酸素のイオン注入の研究を遂行してきた。従来、大気に暴露したカーボンナノチューブにイオン注入をしてきた為に、吸着酸素の影響と、イオン注入酸素の影響との差異が明瞭でなかった。今年度はカーボンナノチューブチャンネルを真空中で昇温して酸素を脱離し、かつアルミナ膜で保護することにより、大気からの吸着酸素の影響を除去した。その上で、アルミナ膜を通したスルーイオン注入でカーボンナノチューブに酸素注入を行った。その結果、n型CNTFET特性がイオン注入をすることにより、閾値がより負側にシフトし、かつ飽和電子電流が増加する結果を得た。これはイオン注入した酸素がn型のドナーとして働いていることを意味する。本手法により、半導体技術をカーボンナノチューブでバイス作製技術に応用でき、特性を制御できることがわかった。しかしながらp型のアクセプターとして働くはずのボロンをイオン注入したところ、酸素と同様のn型ドナーとしての特性を示した。この結果は更なる詳細な研究が必要である。

## 3) カーボンナノチューブの物性評価

従来カーボンナノチューブのバンドギャップを同定するには、フォトルミネッセンスから求めることが行われてきた。しかし最近この方法では、エキシトンの効果などにより正確にバンドギャップを求めているのかどうかに対して疑問が呈される状況にある。

本研究において、半導体の直接遷移を利用してバンドギャップが求まることを初めて実証した。電極間に架橋した一本のカーボンナノチューブの電流特性を、室温から900°Cの高温まで測定し、価電子帯から伝導帯への電子の直接遷移による電流を測定した。この電流の、温度の逆数に対する傾きから、バンドギャップを求めた。また当該カーボンナノチューブの直径を原子間力顕微鏡で測定し、カーボンナノチューブの直径から理論的に見積もられるバンドギャップを算出したところ、熱励起電流から求めたバンドギャップの値と一致した。従って、カーボンナノチューブの熱励起電流から正確にバンドギャップが求められることを初めて実証した。

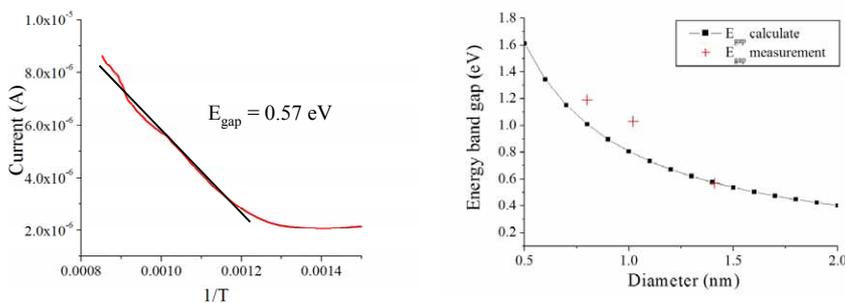


図 4、カーボンナノチューブ電流の温度依存性と求めたエネルギーギャップ

4) 微粒子触媒を用いたCNTチャネル成長制御： 半導体比率向上、大電流化(富士通グループ)

CNTのセンサー応用を実現する際、チャネルとなるCNTが半導体的になっていることは、素子作製上のメリットが多い。また、センサーの安定動作化には、トランジスタの大電流化、言い換えると、CNTトランジスタの多チャネル化が必要である。そこでCNTチャネルの半導体成分増加を目的に、図1に示す微粒子生成装置を用いてCNT用の微粒子触媒を形成し、そこからのCNT成長を行うことで、トランジスタ特性を評価した。具体的には、熱酸化膜付の Si ウェハを上、図1に示した装置を用いて平均直径の異なる2種類(2.3nmΦ、1.5nmΦ)の Fe 微粒子を堆積させた後、ホットフィラメントCVD法によってCNTを成長した。成長後、基板表面にソースおよびドレイン電極を、基板裏面全面にゲート電極を形成し、バックゲート構造のトランジスタを作成した。通常、CVD成長から得られたCNTは、半導体CNTに加えて金属CNTが混在している。

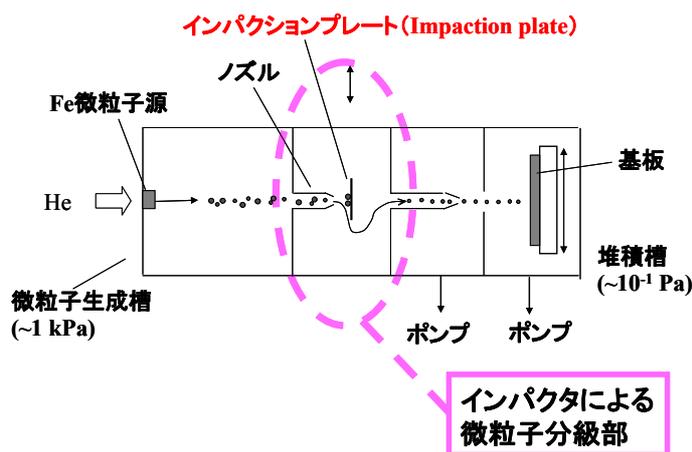


図1 微粒子生成装置

トランジスタのI-V特性は図2に示す様にゲートアクションしない金属成分と、ゲート電圧によって電流値が変化する半導体成分の足し合わせになる。半導体チャネルがピンチオフした状態でも、金属チャネルを流れる電流成分が存在する。金属チャネルを流れる電流成分はチャネル表面の影響を受けにくい、つまり、この段階で、この金属電流を低減しておくことは、トランジスタをセンサー化する場合にも、さらに単電子素子化する場合にも都合がいい。

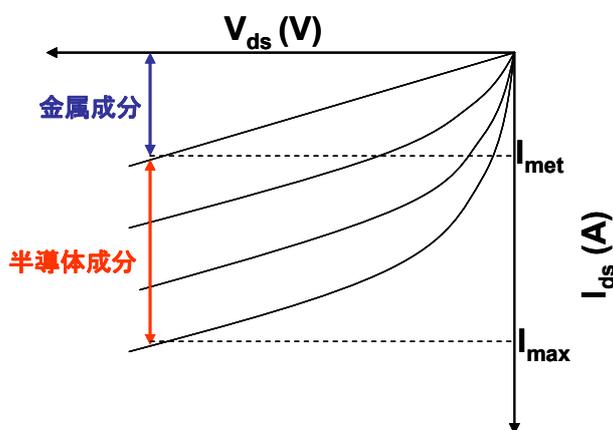


図2 金属的と半導体的 CNT が混ざった場合のトランジスタの電流—電圧特性

図3は、ドレイン電圧が  $V_{ds}$  の時のドレイン電流  $I_{ds}$  の半導体成分と金属成分を多数のトランジスタに関して評価した結果を示す。図3の左側が 2.3nmΦの微粒子を用いて作製したトランジスタ特性、右側が 1.5nmΦの微粒子を用いて作製したトランジスタ特性である。横軸が半導体電流と金属電流を足し合わせたもの(図2の  $I_{max}$  に相当)であり、縦軸がその内の半導体電流(図2の  $I_{max} - I_{met}$  に相当)を表している。図中のオレンジ色のライン上に点がくれば、そのトランジスタのチャ

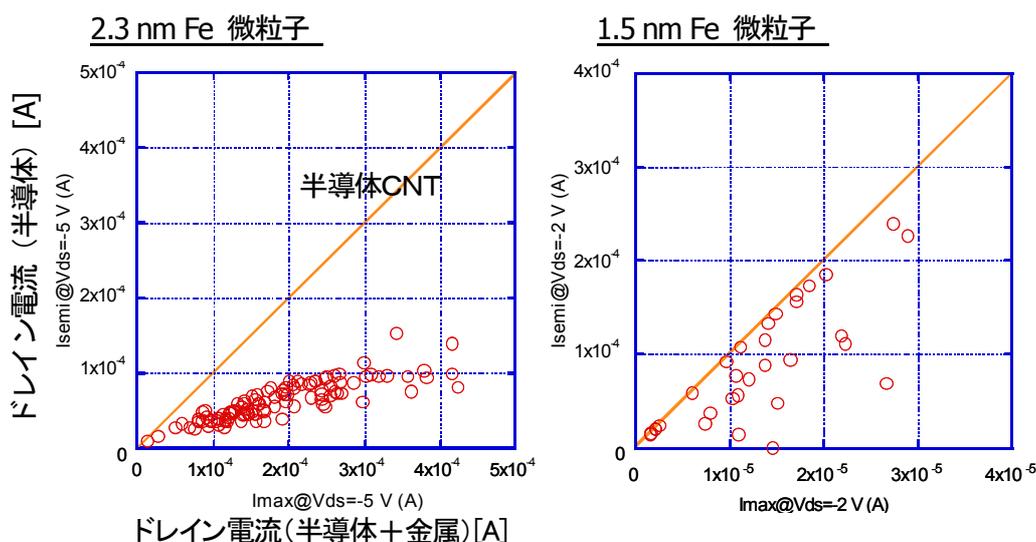


図4 トランジスタ I-V 特性における半導体比率

ネルはすべて半導体CNTによって構成されていることになる。2.3nm  $\Phi$  の微粒子を用いて作成したトランジスタに比べて、1.5nm  $\Phi$  の微粒子を用いて作製したトランジスタの方が、全電流に対する半導体電流の比率が高くなっていることが分かる。さらに 1.5nm  $\Phi$  微粒子を用いたトランジスタでは、半数近くが半導体CNTチャネルのみで構成されるトランジスタが実現されていることが分かった。通常、カイラリティ制御を行わない場合、成長したCNTのうち少なくとも 1/3 は金属になるはずであるが、今回の 1.5nm  $\Phi$  の微粒子を用いて作製したトランジスタの結果は、意図的にカイラリティ制御を行っていないにも関わらず、半導体のみのCNTが形成されているという結果であり、今後、このメカニズムの究明が必要である。また、1.5nm  $\Phi$  微粒子のトランジスタ特性においてドレイン電流の絶対値は 2.3nm  $\Phi$  の場合に比べて小さくなっている。ドレイン電流の大電流化を考えた場合、1.5nm  $\Phi$  の微粒子を用いた場合の電流値減少の原因究明と大電流化に向けた作製条件の最適化が必要と言える。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「阪大」グループ

##### ①研究者名

松本 和彦 (大阪大学 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。

(2)「産総研」グループ

①研究者名

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。

(3)「富士通栗野」グループ

①研究者名

栗野 祐二(富士通株式会社 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. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Kenzo Maehashi, and Kazuhiko Matsumoto, “High-Sensitive Label-Free Biosensors Based on Single-Walled Carbon Nanotubes” , Proc. SPIE 6127, 612715, 612715/1-4. (2006)
- Yasuhide Ohno, Kazuki Narumi, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Large magnetoresistance in single-walled carbon nanotubes contacted different ferromagnetic metal electrodes” , Journal of Physics: Conference Series 38, 57- 60. (2006)
- Jun Okuno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura, and Eiichi Tamiya. “SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE-ARRAYED MICROELECTRODE CHIP FOR ELECTROCHEMICAL ANALYSIS, Electrochem. Commun. 9 ,13-18. (2007)
- Kenzo Maehashi, Hirokazu Ozaki, Yasuhide Ohno, Koichi Inoue, Kazuhiko Matsumoto, Shu Seki, and Seiichi Tagawa “Formation of single quantum dot in

single-walled carbon nanotube channel using focused-ion-beam technique” , Appl. Phys. Lett. 90, 023103/1-3. (2007)

- Kenzo Maehashi, Taiji Katsura, Kazuhiko Matsumoto, Kagan Kerman, Yuzuru Takamura, and Eiichi Tamiya, “Label-free protein biosensors based on aptamer-modified carbon nanotube field-effect transistors” , Anal. Chem. 79, 782-787. (2007)
- Masatoshi Maeda, Takafumi Kamimura, and Kazuhiko Matsumoto  
“One by one control of the exact number of carbon nanotubes formed by chemical vapor deposition growth: A digital growth process.”  
Applied Physics Letters 90 043119 (2007)

**(2) 特許出願**

平成 18年度特許出願:1 件 (CREST 研究期間累積件数:16 件)