

松本和彦

大阪大学 産業科学研究所・副所長・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
- ・ カーボンナノチューブの粒子性／波動性制御デバイス
- ・ 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
- ・ グラフェンの成長制御

## § 2. 研究実施内容

(文中右肩の番号は(3-1)に対応する)

### 1. フラグメント抗体修飾グラフェンバイオセンサーの開発

グラフェンを電界効果トランジスタのチャンネルとして用いたバイオセンサーを昨年世界で初めて提案し、実証に成功した。本年度は、昨年度の問題であったアプタマーに代えて、フラグメント抗体を使用することを提案し、初めて抗原／フラグメント抗体反応を電氣的に測定に成功した。更にフラグメント抗体の修飾密度を制御する手法を提案し、10pM の高感度を達成した<sup>4)</sup>。

昨年度、図1に示す様にグラフェン表面を人工 DNA である IgE アプタマーで修飾し、人免疫グロブリン E (IgE) を選択的に検出することに成功した。これは IgE 抗体のサイズが数十 nm と溶液中のデバイ長より大きく、抗原／抗体反応を電氣的に測定できない問題を、仮想的な抗原である IgE アプタマーで置き換えて測定する手法であった。ところがアプタマーの種類は数種類しか現存しない為、本手法で検出できる反応は限られてしまう。図2に示す様に通常の抗原／抗体反応を溶液中で行うと、抗体のサイズが~10nm と大きく、点線で示す溶液中のデバイ長の 2~5nm を

遙かに超えてしまう。従って抗原／抗体反応で捕獲した抗原の電荷は、デバイ長内部の電気2重層の為にグラフェンの導電性を変化させることができず、電氣的に検出することは不可能である。そこで、今回、図3に示す様に、通常の Y 字抗体の可変部のみを酸で分離し、フラグメント抗体 Fab とする。この抗体のサイズは 2~3nm であり溶液中のデバイ長よりも短い。従って抗原／フラグメント抗体反応で捕獲した抗原の電荷が、グラフェン FET の電流を変調させることができ、電氣的に抗原の検出が可能になる。この手法により、デバイ長の問題とアプタマー抗体の種類の少なさを克服し、あらゆる抗原／抗体反応を電氣的に測定できることを可能にした。Heat Shock Protein の抗原／フラグメント抗体反応の測定結果を図5に示す。本手法は 2012 年度の国際マイクロナノプロセスコンファレンスの最優秀論文賞を受賞した。フラグメント抗体の密度の最適化とダイナミックレンジの向上、および通常の Y 字抗体とフラグメント抗体のデバイ長との関係も明らかにした。

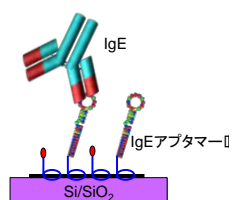


図1、IgE アプタマー/抗体検出手法

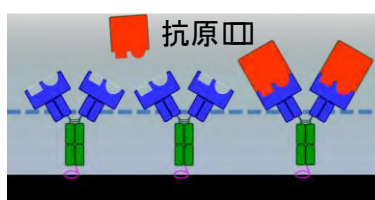


図2、抗原/抗体反応とデバイ長の関係

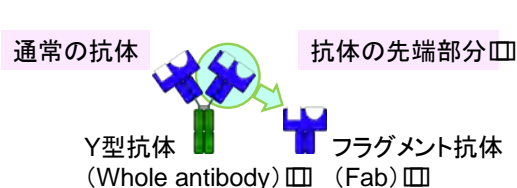


図3、フラグメント抗体

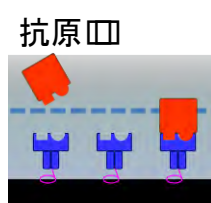


図4、抗原/フラグメント抗体反応

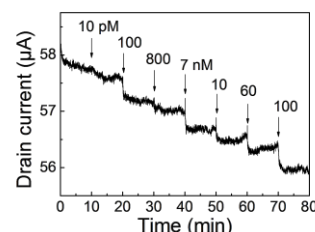


図5、HSP 抗原/フラグメント抗体反応

## 2. グラフェンの酸化基板上的直接熱成長プロセスの開発

グラフェンデバイスを作成する上で、グラフェンを絶縁膜上、特に酸化シリコン基板上に直接成長することは必要不可欠な技術である。ところが従来のグラフェンの成長は、SiC の熱分解か、銅 (Cu)あるいはニッケル(Ni)金属基板上に炭素系のガスを流し CVD で当該金属基板上にグラフェンを成長するものしか無かった。金属基板上のグラフェンではそのままデバイスには使用できないため、剥離して絶縁基板上に転写するという膨大な無駄な時間とプロセスを要していた。

本研究において図6に示す様に、シリコン酸化基板上にアモルファスカーボンを 1nm 堆積させ、この上に触媒金属であるニッケル膜を形成する。最後に高温アニール時にニッケル金属の凝集を抑制する為に金薄膜を形成する。加熱炉を用いたグラフェン成長温度は 620 度~750 度を行い、最適温度は 750 度であることを見いだした。図6の試料を水素／アルゴン雰囲気中で高温アニールを行うとアモルファスカーボンがニッケル金属中にとけ込み、冷却時に酸化シリコン基板上にグラフェンを形成する。上部のニッケル金属をエッチングで除去することにより、酸化シリコン基板上

に直接グラフェンを形成する。図7は、光学顕微鏡で観察したグラフェンであり、数ミクロンサイズの大きな **grain** のグラフェンが形成できていることがわかる。また図8はラマン分光結果であり、グラフェンの特徴である 2D バンドのピークが確認できた。更に電極を形成してトランジスタ特性を測定したところ、図9に示す様にグラフェン特有のアンビポーラ特性を示し、グラフェンが成長していることが確認できた。これにより、酸化シリコン基板上に初めて直接グラフェンを成長することに成功した<sup>6)</sup>。本手法は、グラフェンの今後のデバイス応用に極めて重要な成長技術になると考えられる。更に位置選択性の高いレーザ成長によるシリコン酸化膜上へのグラフェン直接成長にも成功した。

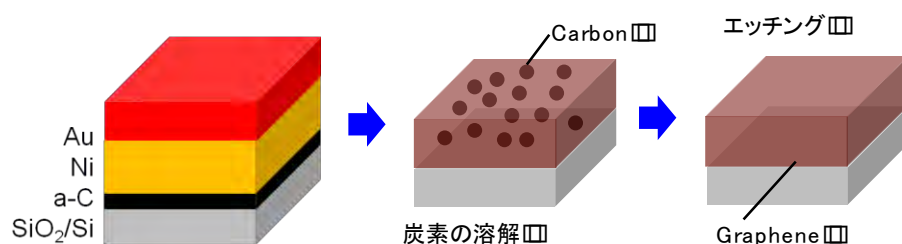


図6、アモルファスカーボンを用いたグラフェンの酸化基板上の直接成長プロセス

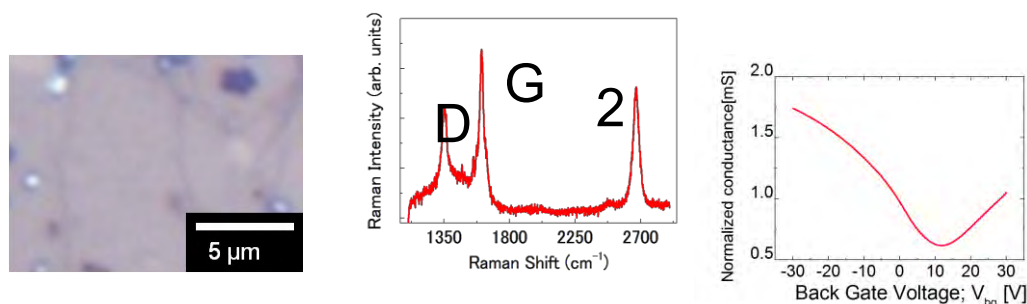


図7、グラフェンの光学顕微鏡写真 図8、ラマン測定結果 図9、電気測定結果

### 3. 量子ナノメモリの保持時間特性の改善

カーボンナノチューブの直径が 1nm と微細であることを利用して電界集中を生じさせ、従来のフラッシュメモリの動作電圧を 1/2~1/10 にすることに成功している。本年は電荷保持時間の改善の為に、その絶縁膜構造の最適化を図った。

図 10 は、カーボンナノチューブに窒化シリコン絶縁膜を形成し、その上にゲート金属を形成したものである。窒化シリコン絶縁膜のトラップに捕獲された正孔によりメモリ効果は得られるが、その保持特性は極めて不安定であり、保持時間は数10秒程度である。図 11 は、窒化シリコン膜/アルミナ2層絶縁膜を形成し、その界面準位に正孔を捕獲するものである。この手法により図 10 の1層の窒化シリコン絶縁膜の場合と比較して、正孔の保持特性の安定性に成功した。ただし 100 秒あたから保持電荷のリークが開始し、off特性が劣化し始めている。on/off比の 1/10 を電荷保持時間と定義すると、図 11 の構造の電荷保持時間は 500sec であり、メモリとして不十分な特性であった。これはトラップされた正孔電荷がバリアの低い窒化シリコン膜からカーボンナノチューブへ容易

に逃げていく為である。この問題を解決する為、図 12 に示す様に、極薄のアルミナをナノチューブに接して形成し、ハフニアを正孔のトラップサイトとして形成する。この構造の電荷保持特性は図 12 に示す様に  $10^6$  秒以上と実用化に耐える値である。図 13 に  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  3層構造メモリの模式構造を示す。これらにより、電界集中を利用した低電圧動作で、かつ電荷保持時間の実用化に耐える素子の作成に成功した<sup>5)</sup>。

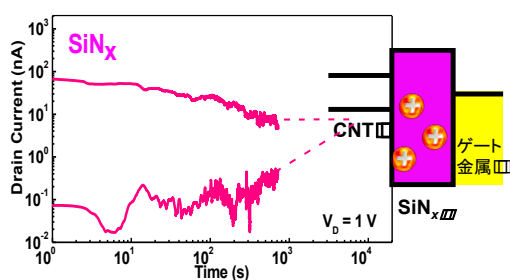


図 10、 $\text{SiN}_x$ トラップのメモリ効果

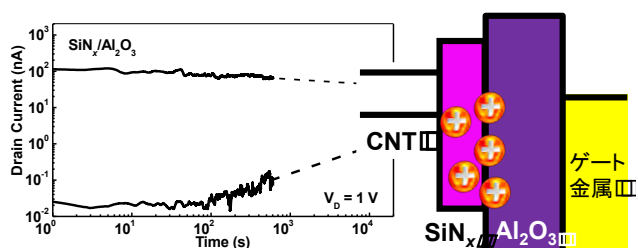


図 11、 $\text{SiN}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  2層界面構造のメモリ効果

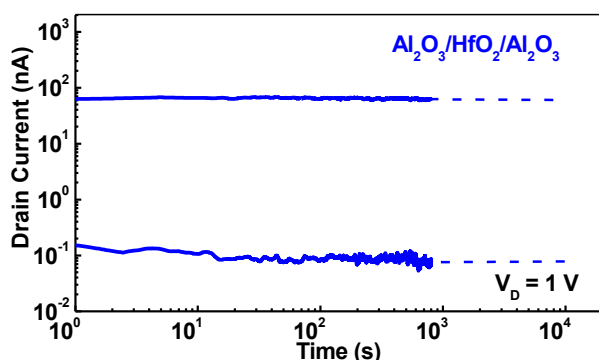


図 12、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  3層構造のメモリ効果

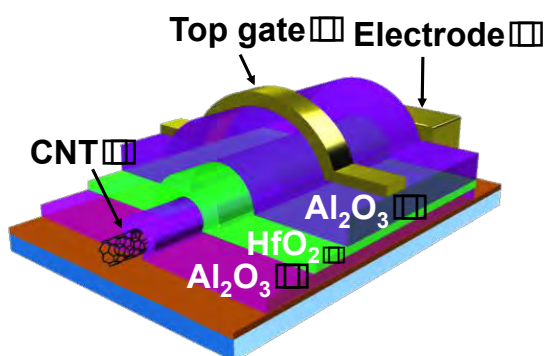


図 13、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  3層構造メモリの模式構造

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. Yusuke Yamashiro, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "Electric-field-induced band gap of bilayer graphene in ionic liquid.", *J. Vac. Soc. Technol. B* 30, 2012, (DOI: 10.1116/1.3699011)
2. Guoqing Wang, Hirofumi Tanaka, Liu Hong, Yasutaka Matsuo, Kenichi Niikura, Masuhiro Abe, Kazuhiko Matsumoto, Takuji Ogawa, and Kuniharu Ijro, "Novel charge transport in DNA-templated nanowires." *J. Mater. Chem.* 22, 2012, (DOI: 10.1039/C2JM31839C)
3. Ryota Negishi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, and Yoshihiro Kobayashi, "Carrier Transport Properties of the Field Effect Transistors with Graphene Channel Prepared by Chemical Vapor Deposition.", *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 2012, (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FD03)
4. Shogo Okamoto, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "Immunosensors Based on Graphene Field-Effect Transistors Fabricated Using Antigen-Binding Fragment.", *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 2012, (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FD08)
5. Yusuke Fujii, Takahiro Ohori, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "Carbon Nanotube-Based Floating Gate Memories with High-k Dielectrics.", *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 2012, (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FD11)
6. Kenta Gumi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "Direct Synthesis of Graphene on SiO<sub>2</sub> Substrates by Transfer-Free Processes.", *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 2012, (DOI: 10.1143/JJAP.51.06FD12)
7. Satoshi Okuda, Shogo Okamoto, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, "Horizontally Aligned Carbon Nanotubes on a Quartz Substrate for Chemical and Biological Sensing", *J. Phys. Chem. C* 116, 2012, (DOI: 10.1021/jp301542w)

#### (3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)