

Title	単層カーボンナノチューブを用いたデバイスの作製
Author(s)	大野, 恭秀; 前橋, 兼三; 井上, 恒一 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2008, 142, p. 6-11
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/8306">https://hdl.handle.net/11094/8306</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 単層カーボンナノチューブを用いた デバイスの作製

産業科学研究所 大野 恭秀、前橋 兼三、  
井上 恒一、松本 和彦（内線8412）

## 1. はじめに

近年、カーボンナノチューブはグラフェンシートを丸めた構造を持つ材料として注目を集めている。複数枚のグラフェンシートを丸めた構造をもつナノチューブを多層カーボンナノチューブ（multi-walled carbon nanotube; MWNT）と呼び、一層のグラフェンシートを丸めた構造を単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotube; SWNT）と呼ぶ。特にSWNTは直径が1~2 nm、長さが数マイクロンと高アスペクト比を有する理想的な一次元の材料である<sup>[1]</sup>。図1にグラフェンシートの模式図を示す。SWNTの基本物性は図1中の(0,0)にある炭素原子を基準にして、どう

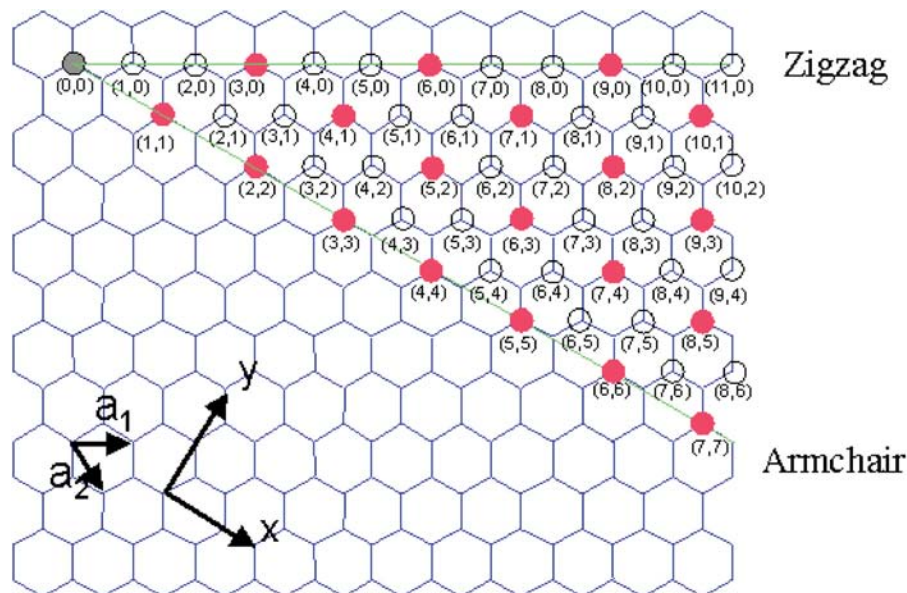


図1 単層カーボンナノチューブの螺旋度を示した図。(0,0)にある炭素原子が赤く示した炭素原子と重なると金属的なカーボンナノチューブに、白く示した炭素原子と重なると半導体的なナノチューブになる。

\*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

グラフェンシートを巻くかで決定される。例えば(0,0)にある炭素原子を(5,5)にある炭素原子と重なるようにグラフェンシートを巻いたSWNTは、螺旋度(5,5)の単層カーボンナノチューブと呼ばれ、金属的な特性を示す。理論的には螺旋度( $n, m$ )のSWNTにおいて、 $n-m$ が0または3の倍数になる時、金属的なSWNTになる。すなわち全てのSWNTの1/3は金属であり、2/3は半導体となる<sup>[2]</sup>。

特に半導体的な特性をもつSWNTをチャンネルとして用いたカーボンナノチューブ電界効果トランジスタ(CNT-FET)は応用上非常に重要である。チャンネルが従来のシリコンウェハー上のMOSFETと比較して非常に小さくできるため、周囲のポテンシャル・電位等の変化に対して非常に敏感な素子を作製できる可能性がある<sup>[3-5]</sup>。また、小さいチャンネルを利用した単電子トランジスタの応用も非常に興味深い<sup>[6-8]</sup>。ここでは、SWNTを利用したデバイスの作製とその基礎的な電流特性を紹介する。

## 2 . CNT-FETの作製

我々の研究室で作製しているCNT-FETの作製方法を以下に述べる。高濃度にドーブされた低抵抗シリコンウェハー上に熱酸化により100 nm程度のシリコン酸化膜を形成し、Si/SiO<sub>2</sub>基板を作製する。この酸化膜がゲート絶縁膜として働く。作製した基板の上にフォトリソグラフィを用いて1~5 nmのCo触媒をパターニングする。次にロータリーポンプで真空に引いた環状電気炉の中で800~900 °Cに加熱し、炭素源としてアルコールの蒸気を環状電気炉に流すことでSWNTを成長する(熱化学気相成長法)。最後にソース電極・ドレイン電極をフォトリソグラフィで形成して完成となる。低抵抗シリコンウェハーはバックゲートとして用いる。完成したCNT-FETの模式図と電極間の走査電子顕微鏡像を図2に示す。電極間隔約4 μmの間にSWNTが架橋しているのが分かる。

## 3 . デバイス特性

図3に半導体的・金属的な特性をもつSWNTをチャンネルに使用した場合の、室温におけるCNT-FETの電流電圧特性を示す。横軸にソース・ドレイン電圧、縦軸にドレイン電流を示す。半導体的特性のSWNTを有するCNT-FETでは、ゲート電圧を負から正へ変化させていくと電流が流れなくなる、p型のFET特性が現れるが、金属的なSWNTをチャンネルに用いると、図3に示すように、ゲート電圧には依存しなくなる。我々の研究室では、この半導体的なCNT-FETを用いて生体分子・アミノ酸の高感度検出を試みている<sup>[4,5]</sup>。

SWNTは非常に直径が小さく、ソース・ドレイン電極界面にショットキー障壁が形成されるので、SWNTに閉じ込められた伝導キャリアは量子ドットの中の粒子として取り扱うことができる。電子線リソグラフィを用いてソース・ドレイン電極間隔を300 nm程度にした場合、理想的には直径1 nm、長さ300 nmの量子ドットが形成されたことになる。このようなCNT-FETのドレイン電流(ゲート電圧=0 V)の8 Kから室温までの温度変化を図4(a)に示す。250 K以上の高温においてはオームの法則を示す電流電圧の比例関係が見られるが、100 K以下の低温では電流の流れない領域があることが分かる。これはクーロンブロック現象と呼ばれ、コンタクト抵抗が量子抵抗( $h/e^2$ ~

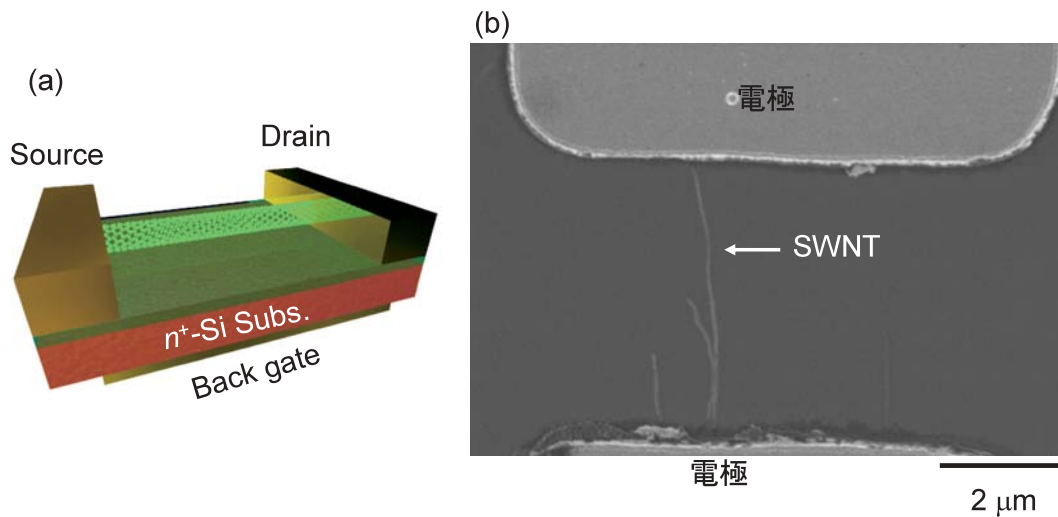


図2 (a) カーボンナノチューブ電界効果トランジスタの模式図。(b) ソース・ドレイン電極間に架橋したカーボンナノチューブの走査電子顕微鏡写真

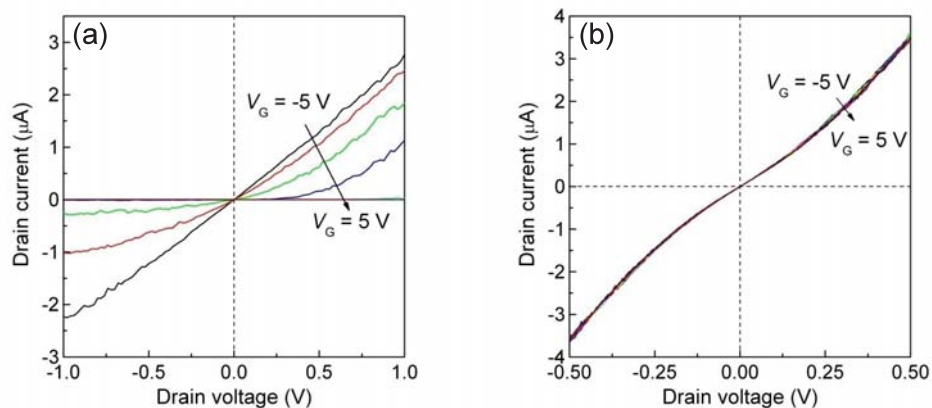


図3 典型的なカーボンナノチューブ電界効果トランジスタの電流電圧特性。(a) 半導体的なナノチューブがチャネルの場合、(b) 金属的なナノチューブがチャネルの場合。

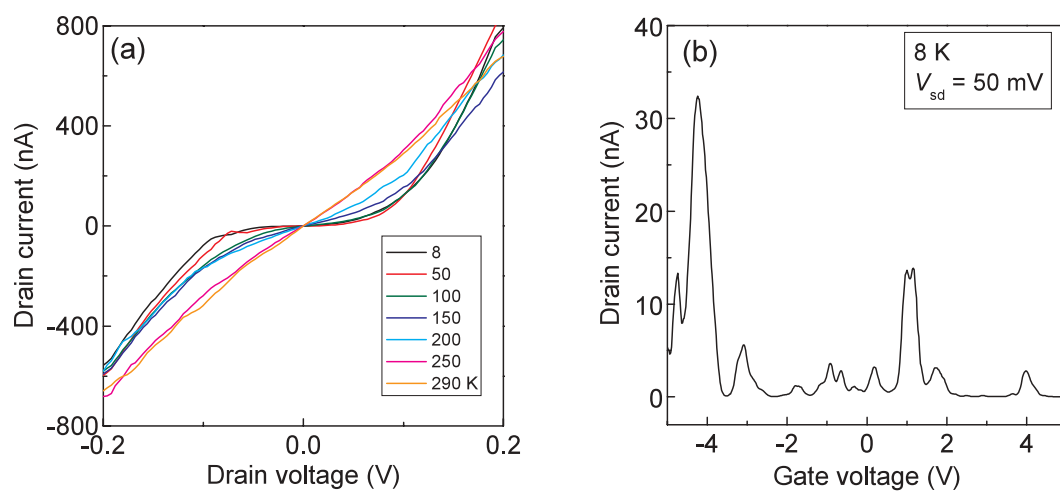


図4 (a) ドレイン電流 - ソース・ドレイン電圧特性の温度変化。(b) 8 Kにおけるドレイン電流 - ゲート電圧特性。

$26 k_B T$  )よりも大きく、電子1つの静電エネルギーが熱励起エネルギーよりも大きい時 ( $e^2/2C > k_B T$ )に見られる現象である。ここで  $C$  は系全体の静電容量を表す。これは量子ドット内に進入したキャリアの静電エネルギーに邪魔されて、次のキャリアがドット内に進入できなくなり、電流が流れなくなったものである。このようなクーロンブロッケード状態において、ドレイン電流のゲート電圧依存性を測定するとクーロン振動と呼ばれる電流の振動現象が

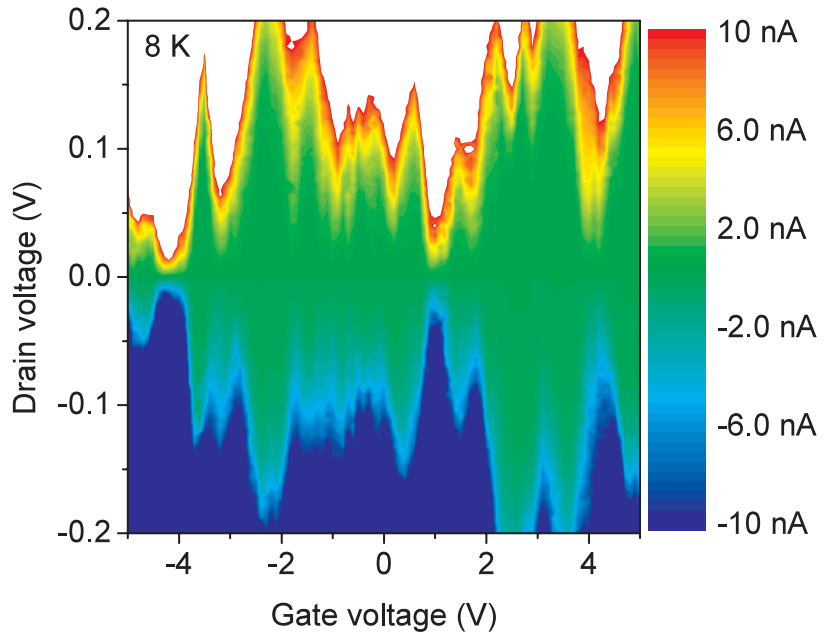


図5 8 Kにおけるソース・ドレイン電圧 - ゲート電圧に対するドレイン電流の分布図。

観察できる [図4(b)]。以上をまとめてソース・ドレイン電圧を縦軸、ゲート電圧を横軸にとり、ドレイン電流の変化を色で表す分布図を図5に示す。図5において緑色の部分はほとんど電流が流れていないクーロンブロッケード状態を表し、青色の部分が負の電流、赤・白色の部分は正の電流が流れていることを示している。電流の流れていない菱形の領域が連続して現れる、クーロンダイ

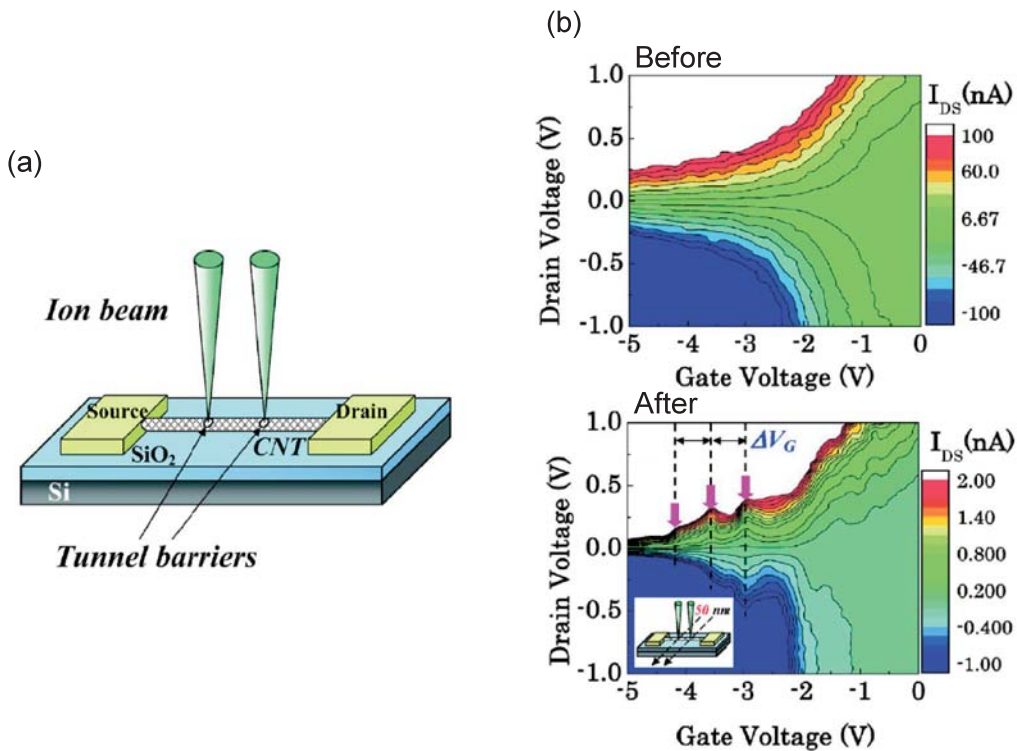


図6 (a) 集束イオンビームによるカーボンナノチューブチャンネルの欠陥導入の模式図。(b) 欠陥導入前後での電流電圧特性。



アモンドという現象が観測できる。

これらのクーロン振動を示すデバイスを単電子トランジスタ (single-electron transistor; SET) と呼び、非常に高感度のセンサーとしての応用が期待されている。しかしながら上で述べたように、この現象を観測するためには静電エネルギーをできるだけ大きくする必要があり、仮に室温でこれらの現象を観測しようとする、室温の熱エネルギーは約26 meVであるため、系全体の静電容量は $10^{-18}$  F以下、つまりアトファラッドという非常に小さな容量が必要になってくる。SWNTを円筒形の材料と仮定し、またソース・ドレイン電極とSWNT間のトンネル容量が非常に小さいとして無視できる場合を考えると、 $C = 2\pi\epsilon_0 L / \ln(2h/r)$  と表される。ここで $L$ はSWNTの長さ、 $h$ はゲート絶縁膜の厚さ、 $r$ はSWNTの半径である。SiO<sub>2</sub>ゲート絶縁膜の $\epsilon_r$ を3.9として考えると、室温でクーロン振動を観測するためには、SWNTチャンネルの長さは80 nmよりも短くならなければならないことになる。実際の系ではこれにSWNT - 電極間のトンネル容量が加わるため、さらに小さなドット構造が要求される。これまでに我々の研究室では、熱化学的もしくはプラズマを用いてSWNTチャンネルに欠陥を導入し、その欠陥を障壁層として利用することで小さなドットをSWNTチャンネルに形成し、室温動作するSETを作製してきた<sup>[6,7]</sup>。しかしながらこれらの手法では欠陥の大きさ・位置の制御が事実上不可能であり、SET動作が得られるかどうかは運任せ的な要素が大きい。そこで集束イオンビーム (FIB) を用いてSWNT内に位置制御された欠陥を導入した<sup>[8]</sup>。図 6(a) に示すように、FIB装置を用いてGaイオンをSWNT上に照射して欠陥を導入した。Gaイオンビームの加速電圧とビーム直径はそれぞれ30 kVと5 nmである。イオンドーズ量を $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>以上にする、SWNTを切断してしまうため、本研究では $3 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>のドーズ量で照射した。図 6(b) に室温での50 nmの間隔を空けて二つの欠陥を導入したCNT-FETにおける、ドレイン電流の分布図を示す。用いたCNT-FETは照射前には典型的なp型FET特性を示していたが、Gaイオン照射後にはドレイン電流の絶対値が50分の1に減少し、室温においてクーロンダイヤモンドが現れていることが分かる。クーロンブロック領域の大きさから静電エネルギーを求めると約255 meVとなり、室温の熱エネルギーの10倍程度のものが得られ、十分小さなドット構造ができていることが分かった。この静電エネルギーの値はチャンネル長を50 nmとして上記の簡単なモデルから計算して得られるものよりも遙かに大きい。このことは作製したドットが設計上の50 nmよりも小さいことを示している。詳細は検討中であるが、Gaイオンビームで導入した欠陥はビーム径よりも大きくなってしまったためか、もしくは空乏層の広がりや影響しているのではないかと考えている。この手法で導入した欠陥の間の距離を変化させると、それに応じた電流特性の変化も観測されたことより、ランダムに導入した欠陥ではなく、位置を制御した欠陥導入型の単電子トランジスタ開発に成功したことが分かった。

#### 4 . 今後の展望

カーボンナノチューブをチャンネルに用いた電界効果トランジスタはチャンネルの微小さから、非常に周りの環境の変化に敏感であるため、高感度生体分子センサー応用に期待されている。今回、さらなる感度向上を目指し、室温で動作するカーボンナノチューブ単電子トランジスタの作製を行った。集束イオンビーム法を用いてSWNTチャンネル上に欠陥を導入することで、50 nm程度の量子ド

ットを作製し、その欠陥導入前後の電流電圧特性を評価すると、欠陥導入後に室温において明確なクーロンダイヤモンドを観測することができた。この手法はこれまで我々の研究室で行ってきた、プラズマ等を用いて欠陥導入する手法に比べて、設計に応じた量子ドットを作製することができるという利点がある。現在、このように量子ドットの大きさを設計して、室温で安定して動作する単電子トランジスタの開発を行っている。今後はこのような単電子トランジスタを用いたセンシングの実験も合わせて行っていく予定である。

## 謝辞

集束イオンビームの実験を行うに当たり、大阪大学産業科学研究所・田川研究室の田川精一教授、関修平准教授（現大阪大学大学院工学研究科）に多大なるご助力を頂きましたことをお礼申し上げます。

## 参考文献

- [ 1 ] S. Iijima, and T. Ichihashi, Nature 363 ( 1993 ) 603.
- [ 2 ] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus, Appl. Phys. Lett., 60 ( 1992 ) 2204.
- [ 3 ] D. Kaminishi, H. Ozaki, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, Appl. Phys. Lett., 86 ( 2005 ) 113116.
- [ 4 ] K. Maehashi, K. Matsumoto, K. Kerman, Y. Takamura, and E. Tamiya, Jpn. J. Appl. Phys., 43 ( 2004 ) L1558.
- [ 5 ] K. Maehashi, T. Katsura, K. Kerman, Y. Takamura, K. Matsumoto, and E. Tamiya, Anal. Chem., 79 ( 2007 ) 782.
- [ 6 ] K. Matsumoto, S. Kinoshita, Y. Gotoh, K. Kurachi, T. Kamimura, M. Maeda, K. Sakamoto, M. Kuwahara, N. Atoda, and Y. Awano, Jpn. J. Appl. Phys. 42 ( 2003 ) 2415.
- [ 7 ] S. Iwasaki, M. Maeda, T. Kamimura, Y. Ohno, K. Maehashi, and K. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 47 ( 2008 ) 2038.
- [ 8 ] K. Maehashi, H. Ozaki, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto, S. Seki, and S. Tagawa, Appl. Phys. Lett., 90 ( 2007 ) 023103.

## 用語解説

### 電界効果トランジスタ

金属 - 絶縁膜 - 半導体構造を有し、ゲート電極に印加した電圧でソース・ドレイン電極間に流れる電流の大きさを制御する素子である。

### 熱化学気相成長法

この方法は、薄膜形成方法のひとつであり、反応管内で加熱した基板上に、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面あるいは気相での化学反応により膜を堆積する方法である。