

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：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
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

松本 和彦 (大阪大学産業科学研究所 教授)

主たる共同研究者

栗野 祐二 (富士通研究所)

3. 研究内容及び成果

本研究はカーボンナノチューブ(CNT)デバイス作製にかかわる基盤要素技術を開発しそのデバイス特性制御をめざすもので、特に単一電子デバイス作製技術の確立と単一電荷計測技術、単一スピン計測技術を確立し、CNTを応用したバイオ分子検出の可能性探索を展開し、以下の研究成果を得た。

量子伝導特性の評価

従来、金属的CNTは、電子がコヒーレント伝導することが理論的に予測され、500 nmのコヒーレント伝導が実証されていたが、半導体的CNTにおいても正孔がコヒーレント伝導することを初めて実証し、かつ4 μm ものコヒーレント長を示すことを明らかにした。さらにこのコヒーレント伝導が単一正孔伝導と並存し、クーロンブロックード現象が解けた領域で生じることも初めて見出した。

CNTの持つ理想的な1次元構造と状態密度を活かすために、チャンネルのCNT清浄化技術を開発し、鋸歯状の状態密度の形状を反映した階段状の1次元伝導の測定に初めて成功した。その際、ドレイン端のショットキー障壁の存在により階段状ドレイン電流が指数関数的に増加し、そのコンダクタンスは量子化コンダクタンスに比較して2~3桁低いことを実験的に明らかにした。

電界効果トランジスタ(FET)特性の改善

従来のCNTFETは、ドレイン電流の時間変動や巨大なヒステリシス特性を示すという問題を有し、実用化の隘路であった。ヒステリシスの主原因は、プロセス中に付着したレジスト残渣であることを突きとめ、ヒステリシスのないFET作製プロセスを開発した。さらにCNT保護膜作製で、欠陥発生が少ない触媒化学気相成長法を初めて適用しドレイン電流の時間変動問題も解決した。

これらの要素技術により、ソース/ドレイン金属にCNTより小さな仕事関数を有するTiと、大きな仕事関数を有するPtを使用することにより、*n*型、*p*型特性の作り分けができることを示した。

さらに伝導特性の制御には、25 eVという従来の1/1000の低エネルギーイオン注入法をCNTFETに初めて適用し、*p*型伝導特性を有するCNTFETに酸素をイオン注入して炭素原子と置換し、*n*型伝導特性を得ることに成功した。

物性制御と評価

CNTの束に特定の波長を照射すると、レーザーのエネルギーに対応したバンドギャップを有するCNTのみがそのエネルギーを選択的に吸収する。これにより特定のカイリリティーを有するCNTを選択的に除去できることを示し、選別後のCNTの伝導特性を室温から900 Kの高温まで測定し、その電流の温度依存性からバンドギャップが計測できることを示した。

生体高分子検出の可能性探索

CNTの優れた特長を活かして生体高分子検出の可能性を探索した結果、バックゲートFET構造を用いDNAの高感度検出(1 fmol/L)を確認した。さらにCNTチャンネルにシングルストランドのDNAで選択的に抗体IgEと反応するアプタマーを直接修飾した構成では、わずか250 pMの濃度のIgEも正確に検出可能で従来法では得

られない最高の感度である。本検出結果をラングミュアの式を用いて定量化し、電気的測定において抗原・抗体反応の結合エネルギーを初めて導出し、豚血清アルブミンとマウス IgG の抗原・抗体反応もお互いに干渉せず、電気的、選択的に検出できることを初めて示し、ゲート金属電極の有無による感度の差異も理論、実験の両面から解明した。

新しいバイオ検出法の提案 / 実証

生体分子を電気化学的に検出する手法として、従来の白金電極より表面積が 2~3 桁大きくなる CNT を電極に用いることを提案し、素子作製、バイオ分子検出を行った。その結果、チロシンほか数種のアミノ酸で、従来の白金電極に比較して 2 桁以上の感度が得られることを実証した。さらに蛋白質である前立腺癌特異抗原の選択的検出も可能であることを実証し、その感度が実用化に耐えうることを示した。また過酸化水素水発生に伴う酸化電流を検知し、酵素・基質反応を検出することも可能にした。この測定手法の実用化を視野に入れ、2 種類以上の検出法を集積化することにも成功した。

単一正孔トランジスタを用いた単一の電荷検出

単一正孔トランジスタの電流の時間変動を計測し、CNT 近傍に存在する単一のトラップサイトへの電荷の捕獲・放出をランダムテレグラムノイズとして測定可能であることを示し、その電圧依存性の計測から CNT トラップサイト間の距離、エネルギーの同定にも成功した。

CNT への欠陥導入特性制御による室温動作単一電子素子の作製

CNT に欠陥を導入することにより、単一電子トランジスタの室温動作が可能で、必須の要素技術としての欠陥導入手法を 3 種類開発した。原子間力顕微鏡の利用、FIB の利用、酸素プラズマの照射のいずれにおいても、形成した単一電子トランジスタにおいて、室温で周期的なクーロンダイヤモンドの観察に成功した。

CNT の成長制御

CNT の成長制御としてその方向、本数を制御する手法を検討し CNT を成長させる電極間に、成長中に電界を印加することにより、CNT を分極させ、電界方向に沿った成長を実現した。その際、電界の最適電圧、電圧形状等の最適値を見出した。さらにこの電界印加した両電極間の階段状の電流をモニターし、電極間に跨る本数制御も可能にした。

CNT の化学修飾技術及び CNT チャネルの安定化技術

バイオセンサー応用を想定し、CNT を化学修飾する技術として多層 CNT 側壁に - 相互作用による化学吸着法によって、官能基芳香族分子であるピレン誘導体を化学修飾する方法と、結合が強く修飾が安定な共有結合によって官能基をドライ化学修飾する真空紫外光 (VUV) アシストドライプロセス化学修飾法とを開発した。さらにナノ微粒子触媒と熱(フィラメント)CVD による半導体的 CNT チャネル形成比率を増加させる技術、CNT チャネル表面に存在するトラップを真空引き後の大気解放により酸素(安定したドーパントになる)再付着で安定化する技術、原子層成長 HfO₂ パッシベーション膜によってコラプスのない *n* 型チャネル作製を可能にする技術等を開発した。

単一スピン計測

基本構想は単一電子トランジスタをプローブとしたスピン計測であった。単一電子、正孔の研究の進展に比べ進捗の遅れについての中間評価時点での指摘を受け、修正計画にて推進した。しかし単一スピン計測を可能にする専門グループを構成出来ずソース、ドレインに磁性金属を配した FET でのスピンバルブ特性を評価したにとどまった。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

CNT 応用デバイス作製要素技術と極限計測への展開に関する研究を通じて得られた、科学的知見や基礎技術に関する成果は、英文論文 47 件、国際会議招待講演 29 件、口頭(ポスター含)発表 249 件(国内 101/国

際 148)を通じて公開され、CNT 応用デバイスの物理的理解と、基盤要素技術蓄積に大きく貢献した。特許は国内 17 件、海外 8 件を出願した。

CNT はナノマテリアルの代表として、物性研究やデバイス研究としてナノテクノロジーの中心課題である。本研究の価値は突出したデータによる期待先行型の研究とは一線を画し、将来の実用化を見据えた基盤要素技術確立し、CNT 応用への展望を開くことにあった。以下にその代表成果について評価する。

CNTFETの安定化動作の作製プロセスは、信頼性向上と実用化にとって価値ある成果で、CNTFETのバイオセンサーや光センサーへの応用展開を示したもので高く評価できる。

開発したCNTへの低エネルギーイオン注入法は、CNTFETの新しい作製プロセスとして工業化までには再現性、安定性の点で改善課題が残っているものの、実用化の上で非常に重要なツールになることはシリコンプロセスの例を見ても明らかであり、継続的な展開が望まれる。

量子デバイスの作製においては、単一電子トランジスタの室温動作やコヒーレント伝導、1次元量子伝導の観察に成功し、中でも単一電荷の検出に成功したことは重要な成果である。この技術をバイオセンシングへ活用することで、より高感度な検知、単一分子の検知、バイオの単一電荷の検知が可能になると考えられ、従来不可能であった非常に興味深い分野が開拓され、新しい科学技術分野へも大きな波及効果が期待される。

CNT成長技術では、レーザー消去法でカイラリティーを制御できることを初めて示した。本研究開発の後に様々な手法でカイラリティーを分離する技術が世界中から発表されてきたが、本研究開発が非常に重要な嚆矢となったことは事実である。しかしながら、デバイスエンジニアリングを可能とするには、所定の位置に設計通りのカイラリティーを持ったCNTを成長させる難度の高い課題の解決が求められたが期間内には目処が立たなかったのは残念である。

CNTの特長を最も活用した応用がセンサーであると言える、FET型のバイオセンサーでは従来の手法を越える最高の感度が得られ、CNTFETセンサーの将来性を窺わせる結果が数多く得られている。ただこのCNTFETセンサーの実用化には、素子の再現性確保や、集積化基礎技術が必要である。それを待たず工業化可能と思われるCNTを電極とする高感度バイオセンサーは、構造上、作成上の問題は殆ど解決できている。既に企業との実用化研究も開始されており、出口への到達が期待される研究成果である。

CNT-SET は超高感度の電荷検出が可能であり、これを今後、実デバイスに仕上げるには、素子の安定動作とローコスト化が必要であり、CNT チャンネルの歩留り向上が引き続き重要といえる。当グループの研究成果は、そうした意味で CNT チャンネルの実現に向けての基盤技術と位置づけられる。一方、化学修飾技術に関する成果は、カルボキシル基と含窒素官能基の両修飾技術が開発できたことで、ほぼ全ての物質に対応可能となっていることは評価できる。

上記の手法により形成した単一電子トランジスタを、カンチレバーの先端に組み込み、単一電子走査プローブの作製に比較的早い段階で成功した。ただ単一電荷を検出する対象が特定できない段階である点、単一スピントラップ計測についても目立った進展がなかったこと、カーボンナノチューブの成長制御もデバイス化サイドの基本要請に十分応えられるところには至らなかった点などは本研究課題の基本構想に照らすと、その研究パワー配分などに更なる工夫が必要であったと考えられる。

上記反省点はあるものの、総合的には基盤要素技術について幅広く、かつ先駆的で画期的な成果を多くあげた活動は非常に高く評価できる。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究はCNTを用いた量子デバイスにおいて、単一電子トランジスタの室温動作、コヒーレント伝導、1次元量子伝導の段階特性の明瞭な観察、コヒーレント伝導と単一電子伝導の共存の発見など、基礎科学への貢献とともに、デバイス化のプロセス要素技術基盤確立に向けて安定化、信頼性向上、成長制御や計測評価技術の成果と相俟って単一電荷の検出を可能にし、この技術をバイオセンシング分野に適用し、より高感度な検知、単

一分子の検知、バイオの単一電荷の検知などの科学技術のブレークスルーやフロンティア開拓につながった。

またCNTFETは、バイオセンサー、光センサー、ガスセンサー、イメージセンサー、機械的なセンサーとして、究極的な高感度特性が期待でき、所定の位置に、所定のカイラリティーを持ったCNTの成長制御を行う基本課題解決によって超高感度個別センサーから集積化センサーへのステップを踏むことで、安心、安全社会の構築のインフラづくりに多岐にわたる貢献ができるものと考えられる。

本研究のバイプロダクトとして注目されるCNTを電極とする高感度バイオセンサーは、カーボンナノチューブの特長をうまく利用しているため、作製が極めて容易であり、しかも高感度特性が得られ実用化に近い技術として期待される。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

これまで CNT を応用したデバイスのポテンシャルの高さを示す研究成果は多く報告されているが、産業界を本気にさせるには、CNT を「デバイスエンジニアリングできる材料」にまで完成度を高めることが求められている。その要望にこたえるよう研究チーム内に企業研究者の参画比率を高める運営を工夫することで挙げた成果は後述するように、産業界からも注目され活動の輪がさらに広がってきている点は楽しみである。

本 CREST の成果が基礎になって、他の研究支援制度で発展的に展開されるプロジェクトや、企業との共同研究が増えてきていることは注目に価値する。(i) NEDO ナノテク・先端部材実用化研究開発「パーソナル QOL システムのための CNT 超高感度生体分子センサーの研究開発」(平成 17 年度～平成 19 年度)、(ii) 松下電工「機械センサーの共同研究開発」、(iii) シュルンベルジュ「探査センサーの共同研究開発」、(iv) 科研費基盤 C「カーボンナノチューブ多項目高感度バイオセンサーアレイの開発」(平成 19 年度～平成 20 年度)、(v) 科研費特定領域研究「カーボンナノチューブナノエレクトロニクス」、「カーボンナノチューブバイオセンサー」計画班代表(平成 19 年度～平成 23 年度)などがある。