

## 「カーボンナノチューブの新展開」

松本 和彦 (大阪大学産業科学研究所 教授)

大阪大学の松本でございます。本日は、このような機会をいただきまして、荒川先生はじめ関係者の皆さまに感謝いたします。

荒川先生からいただきましたのは「カーボンナノチューブの新展開」という題名でございますが、どこまで新展開に対応できるかということで、私が最近カーボンナノチューブにいろいろいたずらをしておりますので、そのことについてお話しさせていただきたいと思います。

カーボンナノチューブ、すでに皆さま方よくご存じと思いますが、最初に、カーボンナノチューブはこういうものであって、世界中いろいろ研究されていますが、こういう問題がありますよということについてお話をしたいと思います。

(スライド)

カーボンナノチューブというのは非常に微細構造ですので、どういう位置にもってくるか、どういう方向にもってくるかというのは非常に困難なんですけれども、成長をうまくコントロールしてやるとほぼ望みの位置、望みの方向にもってこれることができます。ですからこういうものをチャンネルに使って、デバイスをつくりたくなるのが人情でございます。

世の中すでにカーボンナノチューブのFETというのはつくっておられまして、非常に高性能なものができている。もしかしたらシリコン以上のものができるのではないかと、というようなことをおっしゃっておられますが、私どもは、もう少しひねりまして、カーボンナノチューブに欠陥を導入します。そういたしますと、カーボンナノチューブというものはもともと1ナノメートル前後のサイズでございますから、1ナノメートル前後のドット構造ができます。それを単電子トランジスタのアイランドとして使いますと、非常に高いクーロンエネルギーができるということで、電子を一つひとつ運ぶことが室温で容易になってきます。こういうものを用いますとどういうことが応用できるかということにつきまして、私どもの夢を語りたいと思います。

最近もう少し、いたずらと申しましたのは、カーボンナノチューブというのは構造によりまして半導体になったり金属になったりする。それがまったくいまのところコン

ロールできないというので、半導体のアナロジーからイオン注入をしてコントロールできないかなということを試しています。

ここに「試み」と書いてますのは、まだ成功していないということの裏返しなんですけど、半導体のアナロジーでいくところ、いかないところがあるというような問題点についてお話ししたいと思います。そして最後にまとめます。

(スライド)

カーボンナノチューブは飯島先生が1991年にここに示しますようなマルチウォールを発見されております。マルチウォールは同心円状のカーボンナノチューブが何層にもなっているものですが、例えばこれは10層のものですが、層間距離は3.4オングストロームで、全体の太さというのは数十ナノメートル、結構太いもので、通常の走査型電子顕微鏡でわりあい観察が容易にできます。

93年に飯島先生と他のグループが、単層のカーボンナノチューブ、シングルウォールカーボンナノチューブというものを発見されています。これが非常に魅力的なのは、直径が数ナノメートルであるということです。実は通常の走査型電子顕微鏡でこれを探そうと思ってもなかなか見られません。だいたい5オングストローム前後の分解能をもつSEMで見るとようやく見えるというような代物です。

私どもはこの直径に着目いたしまして、これをデバイスに使えないかということで研究を始めたわけでございます。

(スライド)

すでに世界中で様々な方が素晴らしい成果を出しておられまして、これは皆さんよくご存じのようにオランダのデッカーのグループですけれども、金属電極上にカーボンナノチューブをわたしまして、この両端でI-V特性を測る。バックゲートをつけますとFETに動作したり、あるいはここに示しますように、極低温で単電子のクーロングャップが出たり、クーロンダイヤモンドが出るという特性が得られています。

これも同じオランダのグループですが、両端にわたしたカーボンナノチューブの微細な領域をここに拡大しており

ますが、AFMでねじりますと、この領域はトンネル接合になります。もう一点ねじる。トンネル接合を二つ作るということで、非常に高温で単電子トランジスタが動作するという研究がされています。

こちらはIBMのグループ、アポーリス氏やアベンゼラー氏のグループですが、やはりカーボンナノチューブをわたしまして、サイドゲート、あるいはバックゲートで、ここに示しますような、これはゲート電圧とドレイン電圧の関係ですが、ゲート電圧を負に増やしますと電流が増えるということで、pタイプのFETになるというような仕事が先駆的な仕事で紹介されています。

カーボンナノチューブは、大気中の酸素に触れますとp型になる。酸素を脱離させますとn型になる、そういう特性があるということが世の中で認められています。

(スライド)

このような先駆的な仕事がございますが、どういうふうな形でつくったかといいますと、カーボンナノチューブは非常に細いのですから、取扱いは非常に困難であるということで、最初にこういう電極をつくりまして、溶液中にカーボンナノチューブを入れて、たらしめます。たまたま電極間をわたってくれたカーボンナノチューブのI-V特性を測る、こういうふうなやり方でつくっておられます。

(スライド)

あるいはAFMで動かしまして所定の位置にもってくるというようなことをしていますが、非常に歩留りが悪いということと、非常にしんどい。こういう仕事はなかなか学生さんがやってくれないという問題がありますので、もう少し手を抜いて楽をしたいというので、私ども研究を始めるときに、カーボンナノチューブの位置と方向をコントロールしたいということで触媒をパターンニングする、あるいは電界を印加するという手法を提案いたしました。

(スライド)

カーボンナノチューブ両端に、単に電極をつけられただけですから、ここに赤く示しております触媒、カーボンナノチューブが生える触媒ですが、鉄を、通常のフォトリソグラフィでパターンニングいたします。これを高温に熱しますと、鉄が非常に小さい粒状になりまして、これを核としてカーボンナノチューブが生えてくれます。このパターンした位置というのもフォトリソですからわかりますから、その上にオーミック電極を重ねてやりますと簡単にこういう構造ができて、I-V特性を測れるのではないかとこのようにトライしたわけでございます。

(スライド)

これは最初の予備的な実験ですが、フォトレジストで鉄をパターンニングいたします。この鉄の厚さというのは非常にコントロールが難しく、3ナノメートル前後ですと非常に粒径がうまくそろってカーボンナノチューブはえま

が、10ナノメートルにしますとカーボンナノチューブは生えないということで、膜厚が非常に重要になってまいります。炉に入れましてメタンガスを分解させますとカーボンナノチューブが生えるというわけでやってみましたら、そんなにうまくいくのかと思ったら、たまたまカーボンナノチューブが二つの触媒間をわたってくれるということを発見いたしました。ここに電極をつけるだけでデバイスが非常に簡単にできるということがわかりました。

問題は、たくさんわたってくれるかということですが、だいたい500個くらいのなかで10%ぐらいしかわたってくれない。カーボンナノチューブはあっち向いたりこっち向いたりしますので、方向をこちらに向けてやりたいということで、成長中に電界を印加するという手法をトライしたわけでございます。

(スライド)

なぜこういうふうに思い立ったかといいますと、大阪府立大学の中山先生は、この電極の間に溶液中に溶かしたカーボンナノチューブをたらしめて電圧を印加しますと、カーボンナノチューブの分極によりまして電界の方向にカーボンナノチューブが向くというようなことを実験されています。

それならば、成長中もやはり同じことが起こるのではないかとということで、電界を印加しましてメタンガスを流しまして、カーボンナノチューブが成長しますと、先端間にカーボンナノチューブがわたるとことがわかってまいりました。

ところが、まだ歩留りは20%ぐらいで非常に低いという問題がございます。

(スライド)

これはカーボンナノチューブと基板との間のファンデル・ワールス力が非常に強くて、方向がきちっとコントロールできないというわけで、もう少しコントロールしようということで触媒と基板の間に赤く示しているスペーサ層を設けます。そういたしますとファンデル・ワールス力の影響が除けますので、50~60%ぐらい電界の方向に向くというようなことがわかってまいりました。これによりましてようやくカーボンナノチューブの位置と方向が、100%とはいいませんが、研究室レベルでコントロールできるというところまでやってまいりました。

(スライド)

私どもはこれをチャンネルとして用いましてデバイスをつくろうというわけで、カーボンナノチューブの成長後オーミックの電極をつけまして、ここに示すようなソース・ドレインの2端子、それからサイドゲート、あるいはバックゲートをつくって、その電流・電圧特性をとろうということを試みたわけでございます。

(スライド)

これが実際つくったものですが、実はナノテクノロジーといいますが、私どもは全部フォトリソグラフィャーを使っておりますが、これはソース・ドレイン、ゲート、サイドゲートですが、この中にカーボンナノチューブがわたっているということで、テクノロジーとしてはナノは一切使っていない。カーボンナノチューブだけがナノを担ってくれているというものでございます。

(スライド)

カーボンナノチューブの一番コントロールができないもの、あとにも関連しますが、カイラリティという非常にやらしいものがあります。それは何かといいますが、これはカーボンナノチューブを構成していますシートですが、これをどのように巻いてもカーボンナノチューブができるわけです。どのように巻いても特性が同じならばいいのですが、巻き方によって特性がメタリックになったり半導体になったりするということが理論的に示され、実験的にも示されています。これはオランダのデッカーのグループが計算したのですが、グラファイトシートのコンダクションバンドとバレンスバンドのエネルギー面ですが、ある点でコンダクションバンドとバレンスバンドがつながっている。このつながった点をうまくつないでいきますとカーボンナノチューブは金属的になる、それ以外は半導体的になる、こういう性質があることが理論的に予測されて実験的に示されているというわけで、このコントロールはだれもできないという非常に厄介な問題を含んでおります。

(スライド)

私どもがつくりましたものも、これは両端のソースドレイン間の電流・電圧特性を、ゲート電圧をかえて測定したのですが、ゲートを変えますと通常のFETのように電流がずっと変わっていくというものがあります。だいたい60%ぐらいあります。ところが幾らゲートをかけても全然流れが変わらない。ほぼメタリックなものが30%ぐらいある。こういうもののコントロールができないというのが現在の問題でございます。

(スライド)

FETなんです、カーボンナノチューブでFETができません、FETはシリコンでも化合物でも何でもできますから、カーボンナノチューブの特長を生かしている、なぜカーボンナノチューブかといわれても困るわけです。そこで私ども何をしたいかといいますが、カーボンナノチューブは、先ほど申しましたように直径が1ナノメートルです。これをちょきちょきと欠陥を入れて切ってやりましょう。欠陥導入のカーボンナノチューブを使いまして単電子トランジスタの高温動作をめざそうということを試みたわけです。

結論からいいますと逆でして、プロセス中の最中になぜ

か欠陥が入ってしまっていて、単電子トランジスタが室温で動いてしまった。よく調べてみると、どうも欠陥が入っているらしいというのが順番なんですけれども、しゃべるときは欠陥を導入して単電子トランジスタをつくったというふうにいっていますが、実際とはだいぶ違います。

欠陥の導入法なんですけれども、すでに化学の方はいろんなプロセスやっておられます。例えば硝酸中で煮沸しますと炭素の原子が一部抜けたりします。もちろん酸素中で焼きますと炭素原子が一部抜けますから、こういう手法でカーボンナノチューブの欠陥はいくらでも入るわけです。そうしますと、直径1~2ナノメートルのところに欠陥が入りますから、1~2ナノのドットストラクチャーが簡単にできます。そういたしますとチャージのエネルギーが非常に大きくなりますから、われわれびっくりするほど簡単に室温で単電子トランジスタが動作するようになってまいります。

問題点は、こういうやり方をしますと、一番最後に言いますが、欠陥の位置とか、大きさはランダムですから、電気的な特性がランダムになってしまうという問題があります。こういう問題ございますけれども、単電子トランジスタが室温で容易に動くというのは非常に魅力的なことでもあります。

(スライド)

模式的に書いてますが、このようにカーボンナノチューブに欠陥を導入しますと、欠陥の位置がトンネル接合として働きます。欠陥と欠陥の間が、メタリックなアイランドとして働きます。模式的に書きますとこういうものです。ソース・ドレインの間にいくつかのアイランドが形成されていく。このアイランドのサイズが1ナノメートル前後になりますと、電子が入ろうといたしますと、電子自身もクーロンのエネルギーによりまして、チャージのエネルギーが大きくなって入れない、クーロンブロッケードの効果が起こって電流が流れなくなります。ゲート電圧でポテンシャル下げてやりますと電子が入ります。もう少し下げたら2個入るということで、電子の数をコントロールしながら入れることが、室温で可能になっています。こういうことは従来はもちろん極低温で可能だったのですが、カーボンナノチューブの採用でこのサイズが1ナノメートル前後になり、それが室温で容易に可能になるということがわかってまいりました。

(スライド)

これは理論計算ですけれども、全体の島のキャパシタンスがマイナス19乗ぐらいになりますと、これは10ケルビンの計算結果ですが、こういうクーロンギャップ、電子が島の中に入ろうとしても自分が持っているエネルギーで入れないという効果が出てまいります。ゲート電圧を下げてやりますと、ポテンシャルが下がりまして電流が流れるよ

うになりますけれども、電子が一個島の中に入ると、また電流が流れないという影響が出てきます。こういうものをクーロンダイヤモンドと呼びます。このクーロンダイヤモンドの数を勘定しますと、この領域でカーボンナノチューブの中に電子が0個、1個、2個入っているということがわかります。また、ゲート電圧を変化させてみますと、電流が振動して電子の数が0個から1個、2個と変わっていくことがわかります。これは10ケルビンの計算ですが、ほぼ似た容量で室温の計算をしてやりますと、熱エネルギーでなまりますけれども、クーロンギャップ、クーロン振動、あるいはダイヤモンドの構造が見えて、室温でも電子の個数がきちんとカウントできるようになるであろうということが予測されます。したがって私どもは、こういうクーロン振動とか、クーロンギャップとか、あるいは電流がよく流れたり、流れなかったりするという特性を室温で測定したい。これをカーボンナノチューブを使ったもので実現したわけでございます。

(スライド)

ここに示しますのがその結果でございますけれども、横軸が電圧、縦軸が電流でございます。ゲート電圧をバックからかけてパラメータにしております。ゲート電圧が0.8Vでは電流が非常にいいリーキーであったわけです。このゲート電圧をずーっと変えていきましてポテンシャルを下げていきますと、電流が流れにくくなってクーロンギャップの領域が出てまいります。

ちょっとリーキーですけども、クーロンギャップのサイズというのは、だいたいクーロンエネルギーに直して400ミリエレクトロンボルトでございます。

(スライド)

これはただのFETではないかと思われるかもしれませんが、FETはゲート電圧をずーっと下げていって、もっと下げますと電流は完璧にゼロになるだけであります。けれども、このトランジスタはどういうことが起こるかといいますと、電流をずーっと下げていってほとんど減りますけれども、さらにゲート電圧を増やすと電流がまた増えるというわけで、電流が減ったり増えたり、減ったり増えたりするというわけで、この領域で振動しております。

これはカーボンナノチューブの中に電子が1個ずつ入っていくということに対応しております。

これは横軸にゲート電圧、縦軸にドレイン電流で見えますが、ゲート電圧を変えることによりまして電流が大きく振動しています。これは先ほどの理論計算のところでは、カーボンナノチューブの中の電子がこの場合は0個から1個、2個というふうには1個1個増えていたり減っていったりということに対応いたします。

こういう大きな振動を、室温で見るとというのは従来非常に困難だったので。しかし、カーボンナノチューブのア

일랜드ではサイズがだいたい1ナノ前後になりますので、電子1個の持っているエネルギーは非常に高いということで、室温でこのようなものが見ることができるようになったわけでございます。

(スライド)

いまのものを三次元処理したものです。理論計算とちょっと似ていると思いますけれども、電流に対してゲート電圧、ドレイン電圧があります。ゲート電圧を振りますと、ドレイン電流が大きく振動いたしまして、カーボンナノチューブの中の電子の数が変わっていく様子がわかります。この黒い領域は、クーロンギャップという領域で、電子が1個持っているエネルギーが大きいので、このカーボンナノチューブの中に電子が入ろうとしても入れないという領域です。この領域がゲート電圧を変えますと大きくなったり小さくなったりするというわけで、こういうダイヤモンドの形をしております。この領域が、カーボンナノチューブの中の電子の数が $n$ 個、1個、2個というふうに変わっていくということで、室温で測定できるようになっていきます。

これは同じ特性を真上から見たもので、横軸はちょっと広げておりますが、電子がマイナス2個からプラス2個まで五つ変わる様子が室温できちっと見れるということが観測されております。このように形が、大きくなったり小さくなったりした、ダイヤモンド特性になっておりますけれども、これはカーボンナノチューブの中にいくつかの欠陥があって、マルチなアイランドの構造になっているということに由来いたします。

電气的特性から見積もりますと、トータルのキャパシタンスが先ほどの理論計算と等しい、2のマイナス19乗、0.2aFになります。

セルフキャパシタンスの計算から、だいたい等価的にどれくらいのサイズができていますかといいますと、1~2ナノ前後のアイランドができていますということに対応いたしまして、カーボンナノチューブを使うことによって非常に容易に室温で単電子トランジスタを動かすことができるということが可能になったわけでございます。

(スライド)

問題は何かというと、特性が非常にノイジーでSN比をあらわしく見積もると10ぐらいであるということです。こういうふうには理論計算のように非常にスムーズなクーロン振動とかクーロンダイヤモンドが欲しいわけですが、実験ではノイジーである。電流がナノアンペアのオーダーですから、非常に電流が少ない。マイクロアンペア以上の電流で、非常にスムーズなクーロンダイヤモンド特性で電子を一個一個コントロールしたいと思ひまして、私どもはオーミックコンタクトをちょっと改良いたしました。

(スライド)

従来は、カーボンナノチューブ成長しまして電極をつけてから欠陥を入れる。こういたしますと、こういう電極にも、電極とカーボンナノチューブのインタフェースによく欠陥が入りやすい。これに対して新しいプロセスでは、カーボンナノチューブの成長後、欠陥を入れてから電極をつける。

(スライド)

マテリアルも、従来金属チタン基を使っておりますとチタンも酸化しやすいということで、白金/金にかえまして電流が3桁近く、千倍近く、数十マイクロアンペアのオーダーになってまいります。したがって電流が非常に大きくなりまして、SN比が1万前後になって、非常にスムーズなクーロン振動、クーロンダイヤモンド特性が室温で容易に得られるようになってまいります。

(スライド)

この温度特性をみたものですが、室温で二つぐらいのクーロンダイヤモンドが見えております。こういう領域はクーロンダイヤモンドが見えないようですが、実は温度が高いために隠れておまして、9ケルビンぐらいにしてまいりますと、いくつかのクーロンダイヤモンドが見えてまいりました。したがって、カーボンナノチューブを使いますと数十マイクロアンペアのオーダーで電流が流れ、一つひとつ電子をコントロールすることが可能になってくるということがわかってまいりました。

われわれのカーボンナノチューブは、どれぐらいのバンドギャップかといいますと、これはアンビポーラ特性もっておりまして、このギャップからある経験則でだいたい0.28エレクトロンボルトぐらいのナローギャップを持っているということがわかります。

(スライド)

これはTEMで見ましたカーボンナノチューブの像ですけども、先端に鉄の触媒が残っております。

(スライド)

直径3ナノメートル前後のものを私どもは使っています。シングルウォールのカーボンナノチューブです。

直径がわかりますとこういう表式から、カーボンナノチューブは直径に逆比例してバンドギャップが変わりますが、この表式から0.25エレクトロンボルトぐらいのバンドギャップがあるということがわかります。

(スライド)

先ほどの結果と比較します。だいたい似たような値、これぐらいのバンドギャップのカーボンナノチューブを私どもは使っているということがわかります。

このようにカーボンナノチューブを使いますと、従来非常に困難な、トップダウンからつくっていきますと非常に困難であった単一電子トランジスタの室温動作が非常に容

易になってくるということがわかります。

(スライド)

話を交えて、カーボンナノチューブの伝導特性の制御の試みということをお話いたします。半導体にイオン注入を行いたいということです。

(スライド)

と申しますのはカーボンナノチューブはやはりpタイプとかnタイプをきちんとコントロールする必要がございます。従来どういふことをやっていたかといいますと、カーボンナノチューブは、そのままですとpタイプですので、カリウム、あるいはカルシウムを蒸着しているわけです。そのようなことをしてコントロールをしていたのですが、非常にまだプリミティブである、コントロールがそんなに電氣的にできないというわけで、私どもはイオン注入に着目したわけでございます。

(スライド)

これは共同研究者の産総研の山本さんのお仕事になります。イオン注入は、当然イオンのスピシーズをマスで分離することはできますし、ドーズ量も電氣的にきちっとコントロールすることができます。ですから非常にコントロールがいいわけでございます。

ところが問題は、従来のイオン注入器というのは、20 KeV ~ 3 MeVの非常に高いエネルギーを注入いたします。そういたしますと、このスピシーズがすばすばとカーボンナノチューブを抜けてしまい、全然ドーブができないという問題がございました。

(スライド)

これは山本さんが開発された装置ですが、30エレクトロンボルトの低エネルギーでイオン注入することができま

す。

私どもは最初にカーボンを窒素に置き換えるとpからnになるのではないかという非常に甘い予測で窒素のイオン注入を行いました。エネルギーは、30エレクトロンボルトで、14乗から16乗ぐらい、打ち込んでおります。こういうものをイオン注入したあとTEMで観察したり、EELSで観測したり、最後に電氣的な特性がどうなるかということについてお話いたします。

(スライド)

これは多層のカーボンナノチューブに100エレクトロンボルトで15乗イオン注入したものです。これぐらいイオン注入しましても多層の構造がまったく壊れずにきちっとキープされていることがわかります。これはEELS測定ですけれども、カーボンの系で見ますと、シグマ結合とパイ結合が、きちっとピークがシャープに見えていて、カーボンナノチューブの亀の甲が壊れていないということがわかります。ナイトロジェンの系で見ますと、シグマ結合、パ

イ結合がわずかに出始めて、カーボンにナイトロジェンが置き換わっているということが見えてまいります。

(スライド)

もう少しドープいたしますと、1桁多くしますと、層状構造が壊れまして、ピークがブロードになっていってしまう。さらに1桁増やしますとほとんどアモルファス状態になってしまって、ほとんどこのピークが消えてしまうというわけで、最適値がどうもありそうである。17乗以上ドープしますとほとんどアモルファス化してしまう。

(スライド)

高いエネルギーですとこういうところが壊れてしまうということで、カーボンナノチューブにはなるべく低エネルギーで低ドーズで打ってやらないとストラクチャーが壊れてしまうということがわかってまいりました。

(スライド)

そこで私どもはシングルウォールのカーボンナノチューブにイオン注入を行いまして、電気的な特性が変わるかどうかということ非常に期待をこめてやったわけです。ソース・ドレイン間にカーボンナノチューブをわたしまして、電流・電圧特性を測ります。それからバックゲートの特性も測ります。窒素をイオン注入いたしますと何が変わるかというわけです。

(スライド)

これは横軸がゲート電圧、縦軸がドレイン電流です。赤いものがイオン注入してない例ですが、こちらで電流がほとんどなくて、あるところから電流がぐっと増えるというpタイプの特性を示しております。縦軸は電流のLogで示しております。そこに窒素を10の14乗あるいは15乗注入しますと、電流ががたがたと2桁減るわけでございます。これは私どもはカーボンに窒素が入れ替わって、pがnライクになってくれたのではないかと最初期待したわけですが、どうもそうではなくて、何が起こったか。どうも欠陥が入っているだけであるということがわかってまいりました。

こういう領域、実はこれはクーロン振動の特性が出ております。これを用いましてイオン注入の結果を電気的に特性を評価しております。

(スライド)

これがイオン注入していないものです。室温でこういうクーロンダイヤモンド特性が出ております。これは自然に入った欠陥によるものです。これに対しまして、イオン注入をいたしますと、クーロンギャップが非常に大きくなってまいります。それから周期が大きくなってまいります。ということは、カーボンナノチューブの中の微細構造がより微細になったということに対応いたします。

さらにギャップをもうちょっと詳細に見たわけですが、イオン注入を行う前はだいたい0.5ボルトぐらいの

ギャップなんですけど、イオン注入を行ってきますと、ギャップはだんだん広がってくる。さらにだんだんリーキーになってくるというようなことがわかりました。

(スライド)

この結果は何を意味しているかといいますと、イオン注入しない場合は、だいたいこれぐらいのクーロンエネルギーをもっていたのですが、イオン注入しますと、欠陥が入ってクーロンエネルギーが大きくなって微細構造がさらに増えていく。さらに、イオン注入すると非常に微細構造になってきます。なおかつ、イオン注入した残りカスのアモルファスのカーボンがたまってきた、これが先ほどのクーロンギャップのこういうリーキーさにコントリビュートしているようである。

(スライド)

残念ながら電流・電圧特性をイオン注入でコントロールはできていないということがわかってまいりました。

半導体で、イオン注入しますと何を考えるかという、次に、当然ながらアニールを考えるわけでございます。

(スライド)

アニールをやってみると、また摩訶不思議なことが現れました。これはイオン注入した後のゲート電圧対ドレイン電流です。イオン注入して、こういう電流になりますが、300°Cあるいは400°Cでアニールしますと、すっと電流が落ちてしまいます。これは真空中で300°Cあるいは400°Cで30分やっております。

(スライド)

これは電流をリニアに書いております。これは素子Aとしますと、例えば別の試料はもっと変なことがおこりまして、これは縦軸は電流ですが、Logで書いてございます。イオン注入しないところがこの電流ですが、イオン注入して電流ががたっと減りますが、アニールすると回復してくれるというものがございます。

別の試料は、イオン注入してがたっと電流が減りますが、アニールして増えてまた減る。要するに何が言いたいかという、アニールで素子特性がみんなてんでんばらばらである。

(スライド)

これはたぶんこんなことが起こっているのだろうということ予測しております。これはカーボンナノチューブを展開した図ですが、窒素でイオン注入しますと欠陥が誘起できる。アニールいたしますと、供給されるカーボンというのはカーボンナノチューブしかありませんから、がらりと広がって、あるものはこうなりまして電流が増えてくれる。あるものは切れてしまうということで、通常の半導体で行われているようなアニールをしても、なかなかカーボンナノチューブの欠陥が回復してくれないということがわかってまいりました。

(スライド)

あらっばく見積もりますと、グラファイトシートというのはだいたい10の16乗ぐらいの原子を持っています。今回イオン注入したのはだいたい10の14乗から16乗ぐらいイオン注入していますので、だいたい10%前後イオン注入していますので、非常に高いドーズを打ちこんでしまったというような問題がございます。ドーズ量を減らすとか、アニールの際に、カーボンのガスを流しながらアニールすると、もう少し半導体ライクなプロセスに改良できるのではないかと考えています。

(スライド)

カーボンナノチューブを使いますと単電子トランジスタが非常に簡単に室温で動作するということがわかりました。石田先生のお話でもありましたように、何に利用できるのだということをきちっと示さないといけないということがあります。

(スライド)

一つ、その前にわれわれはプロセスを改良しなくちゃいけないのは、欠陥がいまのところランダムに入っています。ランダムに入っていたらいけないというわけで、例えばAFMできちっと欠陥をコントロールしていくということで、電気的なランダム性を排除できるのではないかとということが考えられます。

(スライド)

単電子トランジスタの一番のメリットは、将来、もちろんローパワーの超集積回路ができるかもしれませんが、最初まず単体として使う場合にどういうメリットがあるかということですが、ゲートのキャパシタンスがマイナス19乗~20乗と非常に低いということです。ですから電荷が1個ゲートにやってまいりますと、数ボルトのゲインをゲート・チャンネル間に誘起するはずである。そういたしますと、チャンネルに流れる電流が、数十マイクロアンペアのオーダーで変動することができるわけで、電子がゲートにきたのを室温でキャッチできるはずであるということを期待しております。

これに対しましてシリコンのMOSFETは、現状ではゲートキャパシタンスはマイナス15乗ですから、1個の電子がきまして10のマイナス4乗ボルトぐらいしか誘起できませんから、1個の電荷を検出するのはちょっと難しい。そこで、シリコンMOSFETは万能ですけども、カーボンナノチューブの単電子が勝てるのはこういうところではないかと考えています。

(スライド)

カンチレバーの先端に触媒をつけてカーボンナノチューブをはやす。欠陥を入れますと、これで室温で動作する単電子のプロープができるのではないかと考えています。

(スライド)

こんなことができて何がいいか、いろいろ考えてもなかなかいいのがないのですが、例えばMOSFETは将来10ナノメートルぐらいになってまいりますと、MOSFETの中の、ドナー、アクセプタのイオンの分布によって閾値電圧が変わるという問題があります。けれども、こういうものをきちっと測定する技術は、なかなか難しい。でもこういうプロープを使いますとドナー、アクセプタの位置をきちっと制御して測定することができるのではないかと考えています。

これは微細な領域に数個の電子を閉じ込めることができますと、テラビットのプロープとして使えるのではないかとということがわかります。こういうアイデアはすでにリカレフなんか提案しておりますけれども、室温できちっと動くプロープというのはできなかった。こういうことに展開できるのではないかと考えています。

それから、これはまだ眉唾かどうかわかりませんが、われわれの夢としましては、室温で単電子トランジスタが動くということはこれをバイオに応用したいと考えています。

(スライド)

こういうDNAのハイブリダイゼーションやタンパク質のセンシティブな検知というのは、カーボンナノチューブの単電子トランジスタの表面にプロープDNAをつけまして、ターゲットDNAがやってきて、ハイブリダイゼーションをする。そのときに電荷のやりとりがあれば、選択的に・電氣的にDNAの検知が可能になるのではないかと考えています。

こういう特許はすでに日立のグループが出しておられますが、単電子をどのようにして室温で動かすかというようなところ辺はだれもまだ回答がなかったわけですが、こういうことをやりますと、DNAのハイブリダイゼーション、あるいはセンシティブなタンパク質の検知が可能になるのではないかとというような夢を私は持っております。私もこういうところ辺のテクノロジーがございませんので、いろんなところと組ませていただいて、こういうことを開発できればなということを考えています。

(スライド)

最後にまとめとして、カーボンナノチューブの成長を制御することによって、位置、方向をコントロールしました。触媒をパターニングする、あるいは電圧を印加する、桁上げをするということです。

それからカーボンナノチューブに欠陥を導入するというで、完全なという言葉を書いていいかどうかわかりませんが、室温動作が可能になりまして、クーロンダイヤモンド、高いクーロンエネルギーを持っております。

それからイオン注入を行いました。われわれの期待に反

していまのところ、電気的なコントロールはできておりません。アモルファス化しておりますけれども、単電子特性を使って、どれぐらいの欠陥が入っているのかということがだんだんわかるようになってきているということで、最後にいろいろな応用をお話いたしました。以上でございます。

#### □質疑応答

○質問 さっきカーボンを使った場合は10の2桁電流が少なくありましたね。電流が10の2桁少ないという。

○松本 電圧の話ですね。発生する電位がCgで決まりますから、CgがFETの場合だいたいマイナス10の15乗ファラッドぐらいですから、だいたい10の4乗ボルトぐらい誘起できます。これに対して単電子の場合、4桁ぐらい低いキャパシタンスをもっていますから、数ボルトの電圧が出る。

○質問 シリコンに比べて少ないという意味ですか。

○松本 いや違います。構造上です。シリコン使ってこれぐらいのキャパシタンスが実現できれば同じことができます。

○質問 単電子トランジスタのときの欠陥の構造ってどんなふうになっているかわかりますか。

○松本 いまのところわからないです。これからSTSで見たりラマンで見たり、これからしようとしているところなんです。私は、欠陥が入っているといっているのですが、本当に入っているかというのはわからないです。電気的な特性から見ると、欠陥が入っていないと説明できないというところで、欠陥が入っていると言っております。これはTEMでもたぶん見れないですね。あと見るとすればSTMで全部構造を見るか、あるいはSTSで電位の変化で何かあるのかどうか見るかというところをトライしようとしております。

○質問 ずたずたに切れているわけではなさそうな気がするんですが、でも炭素が1個、2個外れているよりはもう少し穴が大きくなっているような気がするんです。

○松本 いろんな解釈の仕方があって、最後にお見せしましたけれども、われわれトライしようとした方法は、実はバークレー、コーネル大学がやっけてしましまして、だいたい半分ぐらいを彼らは切ってるんです。それで単電子トラ

ンジスタ特性は、このサイズが大きいですので、50ケルビンぐらいで動くんです。半分ぐらい、われわれの場合も切れているのかなと思っていたりします。もう一つ、これは安藤先生の理論なんですけど、あるカーボンナノチューブの中の、ある一個の原子が抜けるとその領域全体が絶縁的になるという理論計算ございますので、1個でも抜けてればいいのかなと思ったりもしています。われわれそこらへんをこれから検討したい。非常に難しいですね。

○質問 バンドギャップが0.25エレクトロンボルトということですが、あれは実験的には常にそうなるのですか。

○松本 バンドギャップは直径によって変わるんです。直径が小さいとバンドギャップは大きくなります。直径が大きいとバンドギャップは小さくなる。われわれがたまたま測ったのが0.25エレクトロンボルトであったというわけです。それはデバイスとデバイスで異なります。

○質問 そうしますと、例えば発光特性を見ようとするとき、だいたい5ミクロン近くの波長ということになるわけですね。

○松本 われわれは、これから発光特性を見ようとしています。例えばカーボンナノチューブの直径が0.7オングストロームぐらいまでできますと、だいたい1エレクトロンボルトぐらいのバンドギャップになるので、そこら辺をどのくらいコントロールできるかということです。直径もコントロールしたいです。

○質問 きょうはナノチューブのSETの最後に、ケミカルセンサですとかプローブへの応用というお話がございましたけれども、ナノチューブのITへのインパクトというところ、何か先生コメントいただけますでしょうか。

○松本 カーボンナノチューブで配線をつくったり、ピアホールをつくったりして、シリコンの集積度を上げる。富士通でやっておられます。そういうのが一つのITへのアプリケーションかなと思います。しかしニューデバイスが生きてくるときは、ディスクリートのデバイスから生きていってほしいなというので、われわれそういうところをめざしています。そういうところからITへだんだん発展していくのかなと思います。いまだそのレベルではないのではないかと考えております。個人的な意見ですが。

(了)