

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02164

研究課題名（和文）誘電泳動集積法によるカーボンナノチューブ両極性FETの作製とセンサ応用

研究課題名（英文）Fabrication of carbon nanotube bipolar-FET by dielectrophoresis for sensor application

研究代表者

末廣 純也（Suehiro, Junya）

九州大学・システム情報科学研究所・教授

研究者番号：70206382

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、カーボンナノチューブ(CNT)をチャンネルとする両極性電界効果型トランジスタ(CNT-FET)を誘電泳動集積法で作製し、環境汚染ガスであるNO₂の高感度検出への応用技術開発を試みた。その結果、チャンネル電位変調によるホール伝導領域での正方向への定常電流シフトと、ショットキー障壁変調による電子伝導領域での急激な相互コンダクタンス低下の2種類の反応が観察され、常温で濃度100ppbのNO₂ガスを数分で検出することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気汚染の原因となる環境汚染ガスNO₂を高感度で迅速に検出するセンサーの開発に貢献できる。近年、有機系のナノ半導体材料に大きな注目が集まっている。中でもカーボンナノチューブやグラフェンシートなどのカーボンナノ材料は、バイオセンサや電子デバイスへの応用が活発に研究されている。本研究の成果はこれら有機系ナノ半導体材料をチャンネルに用いたFETのセンシングメカニズム解明の一助となり得る。

研究成果の概要（英文）：In this study, we fabricated bipolar field-effect transistors (CNT-FETs) with carbon nanotubes (CNTs) as channels by dielectrophoretic integration method and attempted to develop an application technology for sensitive detection of NO₂, an environmental pollutant gas, with high sensitivity. As a result, two types of reactions were observed: a steady-state current shift in the positive direction in the hole conduction region due to channel potential modulation and a sudden decrease in mutual conductance in the electronic conduction region due to Schottky barrier modulation, and NO₂ gas with a concentration of 100 ppb at room temperature was successfully detected in a few minutes.

研究分野：静電気応用工学

キーワード：カーボンナノチューブ 電界効果型トランジスタ 誘電泳動 ガスセンサ

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、電気力学現象の一種である誘電泳動現象を応用した、ナノ～マイクロマテリアルの操作技術開発とセンサ応用に関連した一連の研究を行ってきた。誘電泳動現象とは、不平等電界中で分極した誘電体粒子に力が作用する結果生じる電気力学現象であり、主にバイオテクノロジーの分野において細胞やDNAの操作への応用が検討されている。細菌検出技術である誘電泳動インピーダンス計測法 (DEPIM) は、誘電泳動によってマイクロ電極に細菌を捕集した際のインピーダンス変化から細菌を電氣的に定量検出する技術で、培養法などの従来法に比べて迅速・低コストという特徴がある。また、ナノセンサに関しては、誘電泳動集積法によるカーボンナノチューブ (CNT) ガスセンサなどの作製技術を世界に先駆けて開発した。

2. 研究の目的

近年、有機系のナノ半導体材料に大きな注目が集まっている。中でもカーボンナノチューブやグラフェンシートなどのカーボンナノ材料は、バイオセンサや電子デバイスへの応用が活発に研究されている。その一例として、CNTをチャンネルに用いた電界効果型トランジスタ (CNT-FET) があげられる。CNT-FETの大きな特徴は、ゲート電圧によってドレイン電流の値だけでなく正負を制御できる点、すなわち両極性 FET として動作することである。両極性 FET は正負いずれの電荷の注入によっても伝達特性が変化するため、センサ応用の観点からは有利である。本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) をチャンネルとする両極性電界効果型トランジスタ (CNT-FET) を誘電泳動集積法で作製し、環境汚染ガスである NO_2 の高感度検出への応用技術開発を目的とした。

3. 研究の方法

図1にCNT-FETの作製の概略を示す。バックゲートとして、厚さ200nmの酸化膜を有する低抵抗のn型Si基板を用いた。ソース電極とドレイン電極として、酸化膜上にCrインターディジット電極をパターンニングした。CNTを懸濁した溶液をマイクロ流路に流し、ソース電極とドレイン電極の間に交流電圧 (20 Vpp, 100 kHz) を印加し、誘電泳動により電極間隙にCNTを集積した。

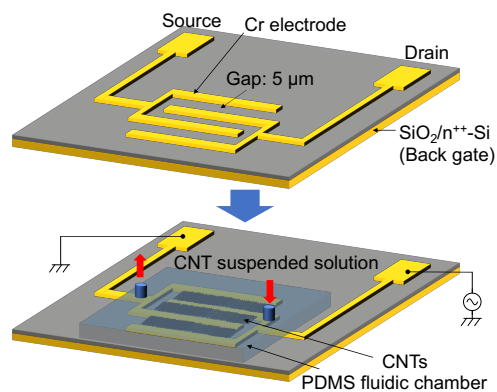


図1. CNT-FETの作製概略図

4. 研究成果

(1) 速度の異なる応答のメカニズムの解明

CNTを用いたガス検知用電界効果トランジスタでは、チャンネル内のCNT電位変調とCNT/金属電極接触部のショットキー障壁高さ変調の両方が電流特性に影響を与えると考えられる。両極性CNT-FETは、CNTのチャンネル電位とショットキー障壁の高さを変調させた場合のガス検出への影響を比較するのに有効である。チャンネル領域とコンタクト領域の変調は、電子と正孔の伝導に影響を与える。チャンネル領域の変調は閾値電圧のシフトを引き起こすはずであり、一方、コンタクト領域の変調は、電子伝導だけでなく正孔伝導についても非同期的な電流とトランスコンダクタンス変化を引き起こすはずである。ここでは、誘電泳動集積法によりバックゲート型両極性CNT-FETガスセンサを作製し、 N_2 中の NO_2

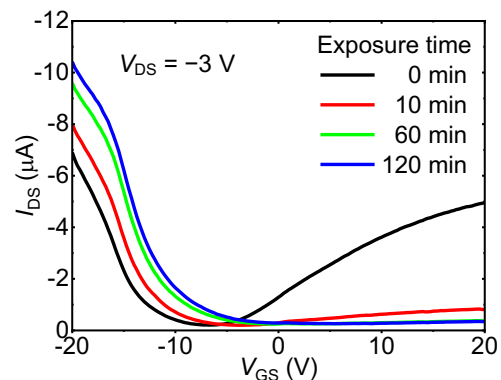


図2. NO_2 曝露中の $I_{DS}-V_{GS}$ 特性

濃度がサブ ppm オーダーのときのガス応答特性を調べた。図2に示すように、CNT-FET ガスセンサを N_2 中 100 ppb の NO_2 に曝露した結果、電気特性において、チャンネル電位変調による

ホール伝導領域での正方向への定常電流シフトと、ショットキー障壁変調による電子伝導領域での急激な相互コンダクタンス低下の2種類の反応が観察された。NO₂ガス分子に対する応答特性をさらに理解するために、作製したCNT-FETのガス暴露に対する応答の時定数を調べた。正孔伝導領域での閾値シフトと電子伝導領域での電流減少の時定数は、それぞれ25分と2分であった。これらの時定数の間に大きな差があることから、2つの異なるメカニズムで閾値シフトと相互コンダクタンス減少が起こったと考えられる。正孔伝導領域での閾値シフトの反応の遅さはCNTチャンネルの変調に対応し、電子伝導領域での相互コンダクタンスの反応の速さはCNT/金属接触部の変調に対応する。したがって、CNT-FETのコンタクトとチャンネルの両方が、異なる時定数で、NO₂ガスに対して実質的な応答を持っていると考えられる。CNTチャンネルとCNT/金属コンタクトの時定数の違いは、チャンネルCNT表面と金属表面のNO₂吸着速度の違いに起因している。金属表面のNO₂吸着速度は、CNTチャンネル表面のNO₂吸着速度よりも高いと仮定した。CNT/金属界面でのフェルミレベルピニングは弱く、金属の仕事関数はガス吸着に敏感であることが報告されている。金属表面の吸着速度が速いため、電子伝導領域での応答が速くなる。電極金属を最適に選択することで、CNT/金属接触の応答時定数を最小化できる可能性がある。図3は、CNT FETガスセンサのNO₂ガス吸着モデルの模式図である。このモデルでは図3(a)のように1本のCNTがチャンネルを架橋しているが、実際には複数のCNTがチャンネルを架橋している。NO₂暴露の前に、CNTと金属電極の表面はともにUV照射で初期化されている[図3(b)]。この段階では、CNT-FETはほぼ対称的な両極性特性を有している。NO₂照射後すぐに、NO₂分子は金属電極表面に優先的に吸着する[図3(c)]。金属に吸着したNO₂は、金属の仕事関数を敏感に変化させる。この段階では、金属表面とCNT表面の両方がNO₂分子を吸着することができる。その後、金属表面は急速にNO₂で覆われ、飽和状態になる。この急速な飽和は、電子伝導領域における電流とトランスコンダクタンスの急速な減少に対応している。NO₂暴露開始後、長い時間が経過すると、NO₂分子は飽和するまでCNT表面に吸着し続ける[図3(d)]。このようなCNT表面への緩やかなNO₂吸着が、遅い閾値シフトに対応している。図3(e)に、CNTチャンネルとコンタクト領域のエネルギーバンド図の変化を示す。両極性

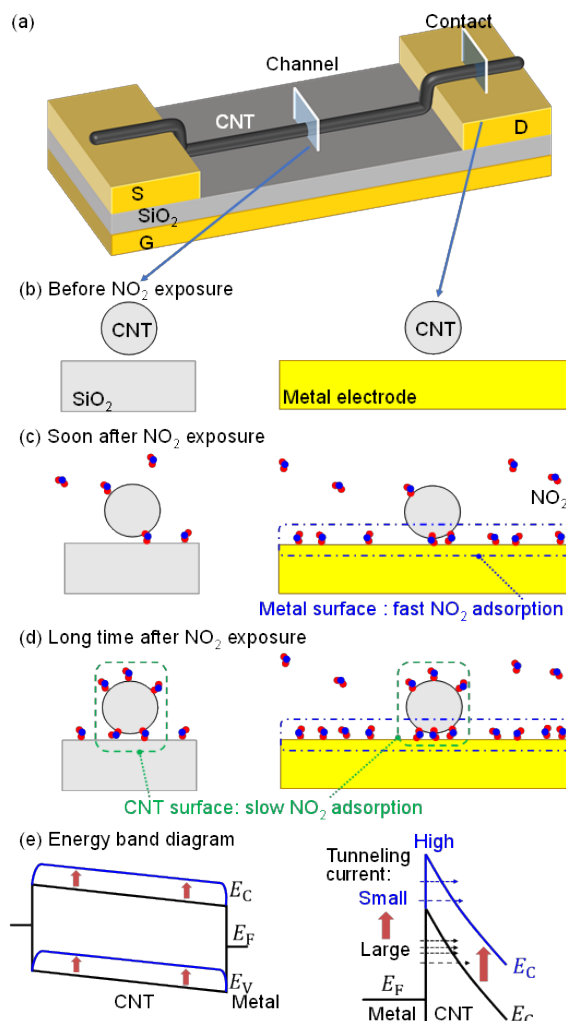


図3. (a) CNT FETガスセンサの模式図。(b-d) CNTチャンネルとCNT/電極金属間のコンタクトへのNO₂ガス吸着モデル (b)NO₂曝露前、(c)NO₂曝露直後(d)NO₂曝露後。(e)チャンネルとコンタクト領域のエネルギーバンド図の変化

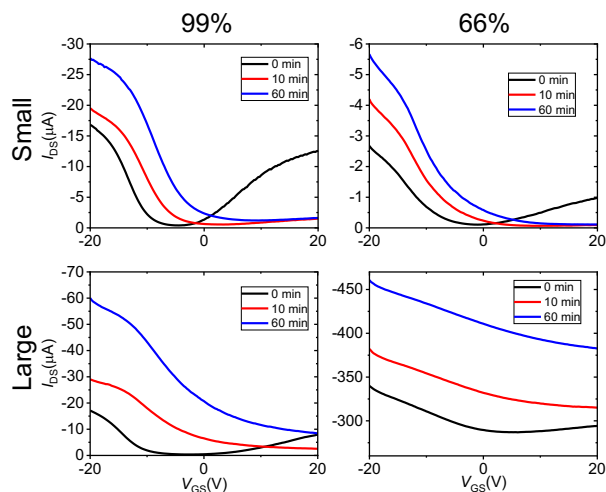


図4. 半導体・金属比率と集積量を変化させた際のID-VGS特性(a) 99%, low, (b) 99%, high, (c) 66%, low, (d) 66%, high.

CNT FET を用いた実験データから、100ppb の NO_2 検出の場合、ショットキー障壁変調の時定数は、チャンネル電位シフトの時定数よりもかなり短い。ショットキー障壁変調の時定数が短いことは、電子伝導領域が低濃度 NO_2 の高速検出に有利であることを示唆している。

(2) CNT-FET に集積密度と半導体金属比率が及ぼす影響

CNT は、そのカイラリティによって金属的な性質と半導体的な性質を示す。半導体の CNT は伝導性を持つため、CNT の金属/半導体の比率はセンサ特性に影響を与える。また、CNT の量がセンサの応答に影響を与えることが報告されている。ここでは、両極性 CNT-FET の応答に及ぼす金属/半導体比と CNT 量の影響を評価した。比率は精製 CNT を用いて調整し、センサ上の CNT 量は誘電泳動集積法によって制御した。200 nm の酸化膜を形成した低抵抗 Si 基板上に、ソース(S)電極とドレイン(D)電極となる Cr (100 nm) 櫛歯電極を作製した。CNT が集積されたチャンネルの長さは 5 μm 、幅は 36nm であった。半導体の単層 CNT を 99% または 66% 含む CNT 懸濁液は水系二層抽出法によって調製した。 NO_2 暴露前後の CNT-FET の $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$ 特性に及ぼす CNT 量と金属/半導体比の影響を図 4 に示す。量が少ないデバイスでは、 V_{GS} が正の閾値シフトを示した (図 4 (a)、(c))。一方、量が多いデバイスでは、 V_{GS} がプラスにシフトし、オフ電流 (I_{DS} の最小電流) が増加した (図 4 (b)、(d))。 NO_2 吸着により CNT-CNT 接合部の抵抗値は低下した。CNT 量が増えると CNT-CNT 接合の数が増え、オフ電流が増加すると考えられる。また、金属/半導体比の影響は小さいことが実証された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masafumi Inaba, Takenori Oda, Masaki Kono, Nisarut Phansiri, Takahiro Morita, Shota Nakahara, Michihiko Nakano, Junya Suehiro	4. 巻 344
2. 論文標題 Effect of Mixing Ratio on NO ₂ Gas Sensor Response with SnO ₂ -Decorated Carbon Nanotube Channels Fabricated by One-Step Dielectrophoretic Assembly	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators B: Chemical	6. 最初と最後の頁 130257-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.snb.2021.130257	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masafumi Inaba, Masaki Kono, Takenori Oda, Nisarut Phansiri, Michihiko Nakano, Junya Suehiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Response properties of nitrogen dioxide gas sensors with tin oxide decorated carbon nanotube channel fabricated by two-step dielectrophoretic assembly	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 055223-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0008188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 S. Nakahara, T. Morita, H. Omachi, M. Inaba, M. Nakano, J. Suehiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Comparison between modulations of contact and channel potential in nitrogen dioxide gas response of ambipolar carbon nanotube field-effect transistors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 125302-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0124891	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中原 正太, 森田 貴大, 岡本 拓也, 大町 遼, 稲葉 雅文, 中野 道彦, 末廣純也
2. 発表標題 誘電泳動集積法を用いて作製した両極性CNTFETの電子伝導領域におけるNO ₂ 応答
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中原 正太, 森田 貴大, 岡本 拓也, 大町 遼, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣 純也
2. 発表標題 誘電泳動集積による両極性カーボンナノチューブ電界効果トランジスタの電子伝導領域におけるNO2応答
3. 学会等名 第74回電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森田 貴大, 中原正太, 岡本 拓也, 大町 遼, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣 純也
2. 発表標題 カーボンナノチューブ電界効果トランジスタ型NO2ガスセンサにおける電極-カーボンナノチューブコンタクトの影響
3. 学会等名 第74回電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中原 正太, 森田 貴大, 岡本 拓也, 大町 遼, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣 純也
2. 発表標題 CNT/電極コンタクトへのNO2ガス吸着がCNT-FET型ガスセンサ応答に与える影響
3. 学会等名 第69回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中原 正太, 森田 貴文, 大町 遼, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣 純也
2. 発表標題 誘電泳動集積法を用いたFET型両極性カーボンナノチューブガスセンサのNO2に対する応答
3. 学会等名 令和3年電気学会全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森田 貴大、中原 正太、大町 遼、稲葉 優文、末廣 純也、中野 道彦
2. 発表標題 誘電泳動法を用いて作製した両極性カーボンナノチューブ電界効果トランジスタのNO ₂ ガス応答
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八木 凱斗、中原 正太、大町 遼、稲葉 優文、中野 道彦、末廣 純也
2. 発表標題 CNTの半導体・金属比率とCNT-FETのNO ₂ ガス応答の関係
3. 学会等名 第83回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masafumi Inaba, Shota Nakahara, Haruka Omachi, Michihiko Nakano, Junya Suehiro
2. 発表標題 Nitrogen dioxide gas response rate at contact and channel in ambipolar carbon nanotube field-effect transistors
3. 学会等名 第64回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中原 正太、八木 凱人、大町 遼、稲葉 優文、中野 道彦、末廣 純也
2. 発表標題 誘電泳動集積を用いて作製した両極性CNT-FET ガスセンサの電子伝導領域におけるNO ₂ 高速応答
3. 学会等名 第36回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Nakahara, K. Yagi, H. Omachi, M. Inaba, M. Nakano, and J. Suehiro
2. 発表標題 誘電泳動集積法を用いて作製したカーボンナノチューブ電界効果トランジスタのNO2 応答メカニズム
3. 学会等名 第41回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中原 正太, 八木 凱斗, 大町 遼, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣 純也
2. 発表標題 誘電泳動集積法を用いて作製したCNT-FETガスセンサの正孔や電子伝導とNO2応答速度の関係
3. 学会等名 第75回電気・情報関係学会 九州支部連合大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 八木 凱斗, 中原 正太, 大町 遼, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣 純也
2. 発表標題 CNT-FETのNO2応答にCNTの半導体・金属比率が与える影響
3. 学会等名 第75回電気・情報関係学会 九州支部連合大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	森田 貴大 (Morita Takahiro)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	中原 正太 (Nakahara Shota)		
研究協力者	八木 凱斗 (Yagi Kaito)		
連携研究者	稲葉 優文 (Inaba Masafumi) (20732407)	九州大学・大学院システム情報科学研究院・助教 (17102)	
連携研究者	中野 道彦 (Nakano Michihiko) (00447856)	九州大学・大学院システム情報科学研究院・准教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関