

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22710133

研究課題名（和文） カーボンナノチューブ2重量子ドットを用いた室温高感度テラヘルツ検出素子の開発

研究課題名（英文） Development of the Carbon-nanotube Double Quantum dot for Room Temperature Terahertz Detector

研究代表者

森本 崇宏 (MORIMOTO TAKAHIRO)

独立行政法人理化学研究所・石橋極微デバイス工学研究室・協力研究員

研究者番号：30525895

研究成果の概要（和文）：

本研究課題は、従来困難であったTHz波の高温・高感度動作を実現するために、カーボンナノチューブ2重量子ドットを用い、そのトンネル障壁を精密制御することで高温・高感度動作を目指すものである。2重量子ドットのトンネル障壁は、ALD法を用いたHfO₂の単原子層制御によるソースドレイン障壁作成と、電子線照射ドーズ量制御を用いたドット間結合障壁作成により行い、THz照射下における低温伝導特性評価を行った。また、ALD被膜DWCNT-FETの両極性伝導についても詳しい特性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this project, the Single Walled Carbon Nanotube Double Quantum Dot was fabricated by atomic layer deposition and electron beam irradiation for the high-temperature and high-sensitivity THz detectors. The tunneling barriers were controlled by irradiation dose and insulating layer thickness. These samples were measured at low temperature transport measurement system with optical windows for THz wave range. Moreover, the HfO₂ covered DWCNT transport properties were also investigated at room temperature and low temperature.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：CNT、2重量子ドット、テラヘルツ検出、高温動作

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ (THz) 波領域の研究・応用は近年急速に発展している、これは THz 波が

様々な物質・分子の固有振動数に一致するエネルギー帯であることから、理学的な物質同定・分光手法として期待されているだけにと

どまらず、セキュリティにおける危険・有害物質の検査など、様々な応用分野が期待されている為である。特に、遠赤外線領域に属するテラヘルツ波は、従来セキュリティ検査等に用いられている X 線などに比べて、低エネルギーで人体に対しても無害な点が特長となっている。一方、発生源・検出器の開発はその困難さから、長らく THz 帯の利用を阻む主因となってきた。これは、様々分子振動と結合する利点が、個体の小型発生源や検出器を開発する際は、THz 自体が、利用材質のフォノンに影響を受け、発光の消失・減衰、検出感度の低下を招いていた為である。

しかし近年では、精密な半導体積層成長技術を用いた、量子カスケードレーザーが開発され、THz 帯の発生周波数・動作温度を徐々に改善してきており、将来的な小型・安価な THz 波発生源になると期待されている。一方、検出器については、遠赤外線領域で従来から用いられてきた、高抵抗半導体の熱抵抗変化を用いたボロメータや、強誘電体の焦電効果を用いた焦電体検出器など、THz 波を熱的に捉える簡便・低感度な物と、高感度であるものの動作温度が極低温下に限られる超伝導体ジョセフソン接合検出器などに大別されている。従来新しい波長領域が開拓されると、発生源の開発が積極的に行われ、その発生源で用いられる生成原理の逆過程を、検出器の検出原理として用いるということが行われてきた。しかし、THz 波領域で現在有力な量子カスケードレーザーが、強いバイアス電界を印加した状態下に形成されるミニバンド間の光学的遷移を発生原理としていることから、その逆過程を検出原理として用いることは難しい。

以上の事からも、小型・安価な検出素子と成り得る固体素子を用いて、高温動作・高感度検出可能なテラヘルツ波検出器の開発が現在も強く求められている。

2. 研究の目的

本研究課題では、本質的にナノサイズの構造を持つ、カーボンナノチューブ (CNT) を量子ドットとして用いた THz 波検出素子の開発を目指すものである。特に、新たなトンネル障壁をドット中央へ導入することで、素子を 2 重量子ドットとする事で、高感度を維持しつつ、高温動作を目指すものである。

CNT を用いた量子ドット素子の歴史は古く、従来は CNT への塗れ性が良く、比較的仕事関数の小さなチタンを電極材料として用いることで、CNT・金属界面に自然形成されるショットキー障壁を用いた量子ドットが長く研究されてきた。この方法で作成された CNT 量子ドットは、その帯電エネルギーの大きさから、初期は高温動作単電子トランジスタとしても期待され研究がなされて

きた。しかし、一般に自然形成ショットキー障壁量子ドットは、その帯電エネルギーから期待されるほどには高温動作しないことが近年分かっている。これは、帯電エネルギーや閉じ込めによる量子準位間隔が十分大きいにもかかわらず、量子ドットの閉じ込め障壁となっている、ショットキー障壁高さが十分ではないからである。電子にとってのショットキー障壁高さは、主に電極金属と CNT 自体の仕事関数差に依存し、大きな障壁を得るためには、自ずと限界があることが分かる。このため、動作温度の上昇につれて、障壁上部を熱励起された電子がトンネルし始め、素子を貫通するリーク電流により、単電子動作は急速に掻き消されていってしまう。そこで、本研究課題では、精密に制御された三つのトンネル障壁を、単原子層堆積法 (ALD 法) と電子線照射により導入することで、十分なトンネル障壁高さを確保した 2 重量子ドットを作製し、高温・高感度動作を実現するものである。

3. 研究の方法

極低温から徐々に動作温度を上昇させていくと、通常は電極金属のフェルミ面が熱励起によりぼけて行き、その広がった電子分布が、目的のエネルギー準位の上下の準位に掛かり始めると、微小電流測定におけるバックグラウンド電流が上昇することで、目的のシグナルは急速に掻き消されてしまう。そこで、トンネル障壁高さを十分に確保した、2 重量子ドットを用いることで、素子全体を流れる電流を、量子ドット - 量子ドット間の共鳴トンネル電流に律速しつつ、トンネルリーク電流増加による、シグナルの消失を強く抑制する事が出来る。

しかし、ここで重要となるのは、全体のインピーダンス抑制 (トータル電流の確保) である。これは、トンネル障壁を高くするために、絶縁性の強い酸化物等を絶縁膜として用いると、素子全体のインピーダンスが高くなり過ぎ、シグナル電流が小さくなり過ぎ、その測定自体が困難になってしまうことを意味している。しかし、従来用いられている、各種蒸着法では、その堆積量を制御性良くコントロールすることが出来ず、再現性良く所望のインピーダンスを持った素子を作製することは出来ない。この為、本研究課題では、近年単原子層を制御よく成膜できる手法として広まってきた、ALD 法を用いた高誘電体絶縁膜形成を行った。ALD 法では、化学的な反応サイクルを用いることで、成膜が単原子層単位で停止するため、所望の膜厚で再現性良く絶縁膜形成を行う事が出来る。

これは、2 重量子ドット形成において重要となる、ドット - ドット間のトンネル障壁形成時にも同様の問題があり、その障壁高さお

よび幅を制御性良く作製することが重要である。従来、量子ドット中に新たにトンネル障壁を導入する方法としては、集束イオンビーム (FIB) を用いた CNT 自体の破壊や、ゲート電極を用いた電界閉じ込めが用いられてきた。FIB を用いた手法は、簡便ではあるが、CNT 自体の壊れ方により、その後の電子状態は非常に不確実性を持ち、歩留り良く素子を作製することは困難であった。また、電界閉じ込めは、FIB よりは制御性が良いが、必ず 1/3 含まれる金属性 CNT にはゲートが効かず、単一基板上に作製できる素子数も減少してしまうため、これも歩留りの点で不利である。

そこで、本研究課題では、照射量を正確に制御できる、電子線照射による CNT への障壁導入により、制御性・歩留りの良い素子作成手法の確立を試みた。通常、高エネルギー線のある物質に照射した際に導入される欠陥は、物質の構成原子がエネルギー線による運動量により弾き飛ばされることで生成される、ロックダウン欠陥であることが知られている。しかし、数 eV~50eV 程度の低エネルギー線である電子線描画装置で用いられる電子線の場合、これらロックダウン欠陥を導入するエネルギーには達していない。しかし、SEM や電子線描画装置による CNT 自体へのダメージは、その素子特性の劣化から以前から知られており、その起源については様々な議論があった。近年では、その機構については、低エネルギー線である電子による CNT 構成炭素結合の破断と、それによる電子状態の変化であると考えられている。これは、ロックダウン欠陥と異なり、構成原子に変化が無い場合、空気中でのアニールなどにより、再び素子特性を照射前に回復することも可能であることが分かって来ている。

これら、ALD 法による単原子層制御絶縁膜形成と、電子線照射によるトンネル障壁形成により、2 重量子ドット素子の作製および低温での電気伝導特性評価・THz 波照射下での特性評価を行った。

4. 研究成果

ALD 法を用いた CNT への絶縁膜形成において、近年 CNT 周辺の電荷状態の変化により、CNT 素子の特性変化が幾つか報告がなされている。本研究課題では、絶縁膜として酸化ハフニウム (HfO_2) を絶縁膜として用いた、これは近年高誘電体絶縁膜として用いられている物質で、CNT に対しても十分に高いトンネル障壁高さを持つことが期待される。一方、この HfO_2 にも、酸化シリコン膜との界面に、結晶構造のミスマッチにより形成される正の電荷状態が生じることが知られており、絶縁膜形成前後で、CNT 量子ドットの特性も大きく変化することが予想される。そのため、

本研究課題でもその影響を詳しく調べるために、CNT 直径が大きく、小さいエネルギーギャップを持つ事が期待される、2 層 CNT を用いた FET 素子を作製し、その HfO_2 被覆による詳しい伝導特性評価を行った。 HfO_2 被覆を行った DWCNT-FET 素子は電子・正孔両キャリアによる両極性伝導を示し、その両極性伝導と有効電界から、素子の CNT のエネルギーギャップをはじめ、ヒステリシス特性、閾値電圧変化等顕著な変化を示し、特にヒステリシス特性は劇的に改善することが確認された。CNT 素子におけるヒステリシス特性は、CNT 周辺に存在する水分子が原因であると考えられており、今回の場合もヒステリシス特性の飽和と両極性特性の飽和が絶縁膜の膜厚に対して一致した変化を示していることから、ALD 法によって HfO_2 被覆を行う事で、CNT 周辺の水分子が排除され、劇的にヒステリシス特性が改善したものと考えられる。

電子線を用いた 2 重量子ドットの作製は、CNT を酸化シリコン膜上にスピコートしたのちに、あらかじめ AFM で場所を特定し、Ti/Au 電極を作製、その後改めて電子線描画装置を用いて電極間中央を多少ずらして、およそ $25 \mu\text{C}/\text{cm}$ 程度の描画を行い、ドットドット間の障壁を作製した。電子線描画前後で、室温プローバーを用いて室温抵抗の変化を測定し、この値を障壁高さの目安として用いる。障壁として最低限必要な高さは、量子化抵抗値であるが、室温での抵抗変化は、障壁を超えるホットキャリアの抵抗変化であることから、 $10 \text{ k}\Omega$ 程度が最適であることを見出した。また中央に描画することを避けるのは、単一のバックゲートで 2 つのドットをコントロールする際に、2 つのドットサイズを変えることで、量子準位間隔を調整可能にするためである。

こうして作製した量子ドットを、THz 用窓が付いた ^4He 低温クライオスタットへ挿入し、バックゲート電圧依存性・ソースドレイン電圧依存性から、2 重量子ドットが作製されていることを確認した。単一ドットと 2 重ドットの低温における伝導特性の大きな違いは、電流のソースドレイン電圧依存性に、負性微分抵抗が現れる点である。これは、ある電圧において両ドットにおけるエネルギー準位が一致し、共鳴的にトンネル電流が流れていたものが、さらにソースドレイン電圧を印加すると、共鳴条件から外れることで、急速に電流値が減少するためである。この事は、電極間中央に描画せずに、ドットサイズを意図的に異なるものにした事により、それぞれのドットが、外部電界に対して異なる準位シフト量を示したことにもよっている。

通常、自然形成ショットキー障壁を用いた CNT 量子ドットでは、障壁高さが十分ではないため、30K 程度で急速にクーロン振動ピー

クが消失してしまうが、本研究課題で作製した試料では、十分な障壁高さを確保しているため、液体窒素温度である 77K 程度でも、十分なクーロン振動のスイングが取れており、試料作製条件・プロセスの改善で、さらなる動作温度拡大が可能であり、数百 K から室温動作の可能性を示すことが出来たものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① “Effective energy gap of the double-walled carbon nanotubes with field effect transistors ambipolar characteristics” Appl. Phys. Lett. **100**, 043107 (2012). Takahiro Morimoto, Akihiro Kuno, Shota Yajima, Koji Ishibashi, Koji Tsuchiya, and Hirofumi Yajima (査読有)

[学会発表] (計 1 件)

①第 7 2 回応用物理学会学術講演会「ALD 被膜 DWCNT-FET の両極性ゲート特性評価」理研¹、東京理科大² 久野晃弘^{1,2}、森本崇宏¹、土屋好司²、矢島博文²、石橋幸治¹
2011 年 9 月 1 日 (山形大学)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森本 崇宏 (MORIMOTO TAKAHIRO)

独立行政法人理化学研究所・石橋極微デバイス

工学研究室・協力研究員

研究者番号：30525895