

機関番号：24403  
 研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20241035  
 研究課題名（和文） 強誘電ゲートカーボンナノチューブ FET による焦電型赤外線センサー  
 研究課題名（英文） Pyroelectric infrared sensor using carbon nanotube FETs with ferroelectric gate  
 研究代表者  
 秋田 成司（AKITA SEIJI）  
 大阪府立大学・工学研究科・教授  
 研究者番号：60202529

研究成果の概要（和文）：ゲート絶縁膜に強誘電体を用いたナノチューブ電界効果トランジスタ(FET)の強誘電層に焦電効果により生じた電荷をナノチューブチャンネルで検出し、焦電型赤外線センサーとして応用することを目的とした。半導体特性を強く示す素子では焦電効果に CNT の光伝導効果が重畳され、焦電効果とは逆の光誘起伝導率変化をすることがわかった。チャンネルをイオン液体で覆うことで、強誘電体の分極に応じチャンネル電流が変調されるデバイスの収率が著しく向上した。

研究成果の概要（英文）：We have developed carbon nanotube (CNT) field effect transistors (FETs) with ferroelectric thin films as gate insulators and applied to infrared sensors using pyroelectric effect of the ferroelectric thin films. In the case of FETs showing apparent semiconductive nature, the devices responded to the light inversely expecting from the pyroelectric effect due to the photoconductive effect of the CNTs. Additionally, we have found that the yield of the device with the response depending on the polarization direction of the ferroelectric film was much improved by covering the CNT channel with ionic liquid.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	20,600,000	6,180,000	26,780,000
2009年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
総計	32,800,000	9,840,000	42,640,000

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：カーボンナノチューブ，マイクロ・デバイス，強誘電体，光センサ，ナノ材料

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)はナノスケール電子デバイス構築のためのビルディングブロックとして注目を集める材料の一つである。我々はナノチューブを「ナノ道具」として応用するために高度なナノチューブのマニピュレーション技術を世界に先駆けて開発を進めてきた。さらに、アルコールなどに分散したナノチューブが電気泳動や誘電泳動により移動し配向することを世界で初めて明らかにした。この技術は現在 CNT を選別する方法の一つとして広く研究されている。センサーへの応用としては、多層 CNT の内層と外層が損失無くスライドすることを証明し、この内層滑りの際に両端の電気抵抗変化がナノスケールの変位センサーとして適応できることを示した。また、CNT の機械的な共振周波数変化を連続的に測定できる方法を提案し、 $10^{-19}$  g オーダーの高感度質量変位の計測に成功した。また、CNT をチャンネルとする FET では、その環境敏感性からバイオセンサーやガスセンサー等の化学センサーへの応用が盛んに検討されている。このように、CNT を単独で用いても極めて高性能なセンサーデバイスが構築可能であることが分る。

これらの CNT デバイスの更なる高機能化や高性能化には、CNT のみを用いたデバイス開発だけでなく、磁性体や圧電体といった機能性材料とのハイブリッド化も視野に入れなければならない。ごく最近、当該申請者は CNT をチャンネルとした FET において、ゲート絶縁膜に強誘電体を用いると、強誘電体の自発分極によりメモリ動作が可能となることを示した。この現象は、強誘電体に生じた電荷量の違いを CNT チャンネルにより検出できる事を示している。ここで、強誘電性による残留分極からくる電荷変化だけでなく焦電効果による光や電磁波に誘起された電荷変化が PZT に生じる。この光や電磁波により誘起された電荷を CNT チャンネルで検出するセンサーデバイスを着想した。

## 2. 研究の目的

本研究では図 1 に示すような強誘電体ゲート絶縁膜を有する CNT-FET による高感度赤外線センサーを目指したデバイスを開発することを目的とする。このようなデバイスを実現するためには、CNT の成長、CNT チャンネルの強誘電体薄膜のナノドメイン上での動作解析およびセンシング技術を一体として研究開発しなくてはならない。このような観点から本研究では、

- (1)焦電センサーに適した強誘電体薄膜の作製
- (2)CNT の強誘電体上への配置技術の開発
- (3)CNT チャンネルの強誘電体薄膜上でのナノスケール動作解析
- (4)焦電センサーに適したデバイス構造探索

を目的とした。これを基にデバイス構造の最適化を行い、強誘電体ゲート CNT-FET のセンサーデバイスとしての応用を探索した。

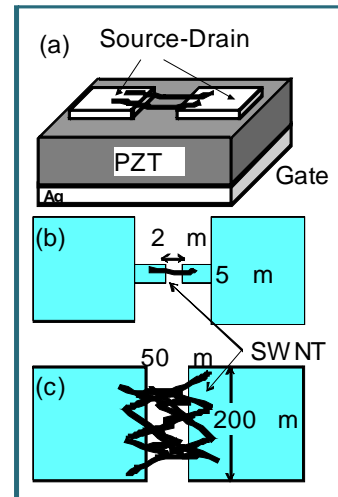


図 1 (a) PZT-FET デバイスの模式図, (b)少数 CNT タイプ FET, (c)薄膜 CNT タイプ FET

## 3. 研究の方法

ナノチューブと圧電体を組み合わせた場合、チャンネルとなる CNT の一次元性から、CNT の一部が強誘電層に影響されるだけで全体の特性が変化する。このため、CNT/強誘電体絶縁層 FET の動作機構を理解するためにはナノスケールにおける空間分布を含めた解析が極めて重要である。このような観点から各研究目標に対する各研究項目に関して下記のように研究を進めた。

- 1) 焦電センサー用強誘電体薄膜の作製  
焦電センサーに用いる強誘電体薄膜のゾルゲル法による作製法を最適化し、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) によりその圧電応答分布を評価した。
- 2) CNT の強誘電体上への配置  
強誘電体上で CNT が直接成長できればいいが成長温度が高いため困難である。本研究では、アルコールなどに分散した状態の CNT

がバンドルを作らないように誘電泳動および光ピンセット技術により配置する方法について検討した。また、強誘電体/CNTの密着性向上と安定性の観点からパッシベーション膜の検討を行った。

### 3) デバイスの動作状態の解析

SPMを用いた方法で動作状態の強誘電体のドメインやナノチューブの電位分布について解析を行った。また、光応答の過渡特性についての検討も行った。

### 4) デバイス構造の最適化

有限要素法による電界および熱分布/応答の計算を行なうとともに、上記実験結果を基に検討する。さらに、図1(b)から1(c)のように受光部分の面積化およびCNTの半導体金属分離を行なう事で応答特性の向上を目指した。また、CNTへの電界集中の結果、PZT薄膜が容易に絶縁破壊を起こす問題が生じた。これを解決するためにPZT層を300  $\mu\text{m}$ と非常に厚いデバイスを作製しその光応答について検討した。

## 4. 研究成果

### 1) 焦電センサー用強誘電体薄膜の作製

Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上にゾルゲル法により約600nmのPZT薄膜を作製した。ここで、PZTの焼結は670°Cで10分行った。X線回折から(101)に配向していることが分かった。また、残留分極は5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とこれまで報告されているのと同等のPZT薄膜が形成できた。

圧電応答像の観測には原子間力顕微鏡(AFM)を用い、AFM探針を上部電極とし、これとPZT薄膜下部電極との間に電圧を印加し、PZT膜に生じた圧電応答変位を測定した。ここで、あるバイアスでの圧電応答を測定するために、印加電圧には直流電圧に交流電圧を重畳し、変位の交流成分をロックイン検出した。図2に示すようなPZT薄膜の圧電応答像から単一ドメインのサイズは0.5

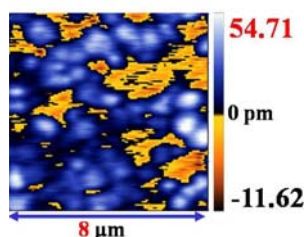


図2 PZT薄膜の圧電応答像の一例

~3 $\mu\text{m}$ 程度でFETチャンネル間に数個のドメインが存在することがわかった。従ってFETの応答には各ドメインおよびドメイン粒界における圧電応答が重要となる可能性があることを明らかにした。

### 2) CNTの強誘電体上への配置

PZT層上にアルコール中に分散した単層CNT(SWNT)を散布した。後のデバイス構造の最適化のところで詳細に述べるが、半導体・金属分離したCNTとの比較検討も行った。誘電泳動による配置については周波数および印加電界を変化して最適条件を検討した。この場合には電極とCNTとの接触抵抗が高く、PZTにより誘起される電荷量に対して、十分なキャリア密度がCNTチャンネルに誘起されない問題が生じた。さらに、光ピンセット技術を利用して効率的にCNTを電極間に配置することも検討したが、金属電極近傍では金属的CNTが優先的に配置されることが明らかになった。

上記のような問題を解決するためにPZT/CNTの密着性向上と安定性、およびチャージマッチングの観点からパッシベーション膜としてイオン液体について検討した。

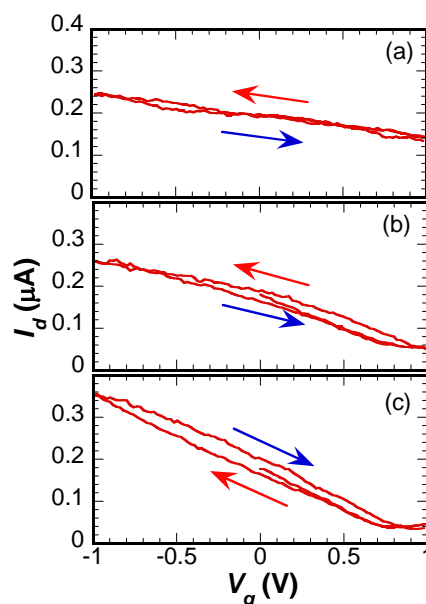


図3 伝達特性のヒステリシス  
(a) Before, (b) イオン液体滴下直後, (c) イオン液体滴下3日後

図3の伝達特性に示すように、PZTの大きな誘電率を反映してイオン液体の塗布前は大きなヒステリシスは観測されないが、一方で、PZTの強誘電特性から期待されるような特性となっていない。イオン液体を塗布直後は

相互コンダクタンスが向上するもののヒステリシスには大きな変化は見られない。これを長時間放置した後は図 3(c)に示すように相互コンダクタンスがさらに向上し、ヒステリシスループの方向が一般的な絶縁体界面への電荷注入や表面水分の影響により生じる方向とは逆方向となった。このループの方向は PZT の強誘電体特性から期待される特性であり、イオン液体によって PZT 表面に生じた分極が効率的に CNT チャンネルに作用していることがわかる。また、放置している間に、比較的粘性の高いイオン液体が CNT チャンネルと PZT の間に入り込み、このような特性の向上が生じたと考えられる。このように、イオン液体を CNT チャンネル上部に塗布することで電荷のカップリング効率が著しく向上することを見いだした。

### 3) デバイスの動作状態の解析

SPM により単一ドメイン上 CNT の圧電応答像を調べた。CNT 周辺とその他の部分では分極の程度が異なっていた。これは AFM 探針( $d \sim 20\text{nm}$ )に比べて CNT は非常に細い( $d \sim 1\text{nm}$ )ため CNT 直下に電界集中がおき、CNT 近傍のみ大きな圧電応答を観測できたと思われる。また、異なるドメインでは分極方向が異なるものも存在した。これは、CNT チャンネルに全く逆の作用をおよぼしメモリ動作を阻害する要因の一つである。さらに、ドメイン粒界上 CNT 近傍では分極反転が観測できなかった。これは、粒界で CNT が suspend された状態になり効率的に電界が加わらなかったと考えられる。このように、PZT-CNT-FET の安定な動作のためには、ソース-ドレイン間に単一ドメインを形成することが重要であることが分かった。

光応答の測定には、圧電体として市販の厚さ  $300\mu\text{m}$  の PZT 板(比誘電率  $\sim 3000$ )を用いた。その上にチャンネルとなる CNT を分散し、さらにその上にソースドレイン電極を形成した。また、基板裏面全面をゲート電極とした。

圧電体ゲート CNT-FET の暗中所ける  $I_d$  は  $V_g$  に依存して変化し、厚さ  $300\mu\text{m}$  の PZT をゲート絶縁膜に用いても高い誘電率のため FET 動作することがわかった。ここで、 $I_d$  は  $V_g$  の変化の方向にほとんど依存せず明瞭なヒステリシスは見られない。これは PZT が厚いためこの  $V_g$  の範囲では分極反転が起こっていないことを示している。図 4(a)に  $V_g=0\text{V}$ ,  $V_d=100\text{mV}$  における  $I_d$  の光照射 on/off に対する応答を示す。 $I_d$  は光照射 on で秒の時定数で減少し、光照射 off で分

の時定数でただだかに増加する。このように圧電体をゲートとする CNT-FET は光応答を示すことがわかった。ただし、圧電体の焦電効果による電荷変化の時定数はこれよりも早く、かつ、定常光照射下では光誘起の電荷が回復する。一方、本デバイスでは光照射 on で電流が一定になるには数時間のオーダーが必要である。また、図 4(b)に示すように過剰電流により金属的な CNT を除去したデバイスでは、光の on/off による応答電流の比が向上した。ただし、半導体特性を強く示すデバイスでは焦電効果に CNT の光伝導効果が重畳され、焦電効果とは逆の光誘起伝導率変化をする場合があることがわかった。これらのことから、光照射直後の早い光応答は焦電によるもの、その後のゆっくりとした応答は熱や電荷注入によるものと考えられる。

以上のように、PZT をゲート絶縁膜に用いることで光応答する CNT-FET の製作に成功した。

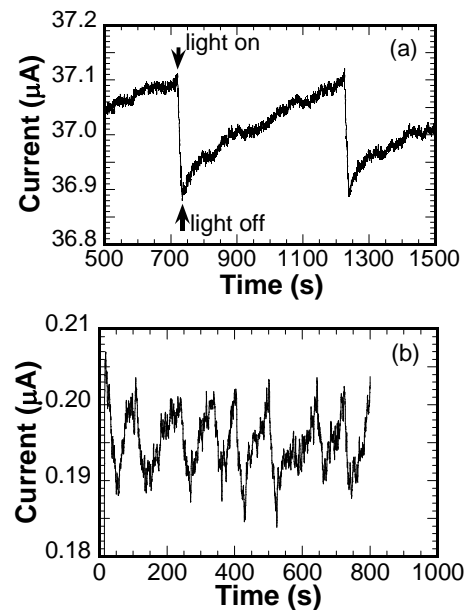


図4 PZT-CNT-FET の光応答の一例  
(a)作製直後、(b)過剰電流法適応後

### 4) デバイス構造の最適化

熱伝導特性などを考慮してデバイスデザインを行うために CNT 自身の熱伝導特性についても検討した。中吊り状態の CNT を通電加熱しその発光スペクトルから熱伝導率を求めると  $1000^\circ\text{C}$  を超える高温でも  $100\text{ W/Km}$  以上の高い値を示すことがわかった。さらに、今後の圧電体-CNT 複合型 NEMS への展開をにらみ CNT の機械的特性についても検討を行い CNT と基板との界面のエネルギー伝達は良好であり損失にはあまり影響しない

ことを指摘した。

さらに、デバイス特性の向上を目指し CNT の半導体・金属分離についてゲル濾過法をもとに検討した。ゲルカラム中に界面活性剤濃度の勾配を持たせることで、一本のカラムで図 5 のラマンスペクトルの分取時間依存性に示す通り CNT の直径分布に応じた分離精製に成功した。カラム通過時間の前半は比較的太い金属的な CNT が分取でき、後半部分では半導体的な直径の細い CNT が分取できた。この分離した CNT により PZT 上に図 1(b)のような構造の FET を作製した。その結果、半導体的な性質を示す FET の収率が 70%程度まで向上した。一方で、金属的な CNT を含む (off 特性の悪い) デバイスの方が、半導体のみの場合よりも PZT 薄膜の強誘電特性を反映した特性を示す割合が高かった。これは、PZT に誘起された残留分極をキャリア密度の小さな半導体的な CNT だけでは打ち消すに足る電荷量を供給できないためであると考えられる。このような問題は、同様の強誘電体メモリデバイスでもチャージマッチングの問題として認識されている。本研究ではこの問題に対し、イオン液体、および、金属的な CNT を少量含むデバイスにより解決できることを示した。

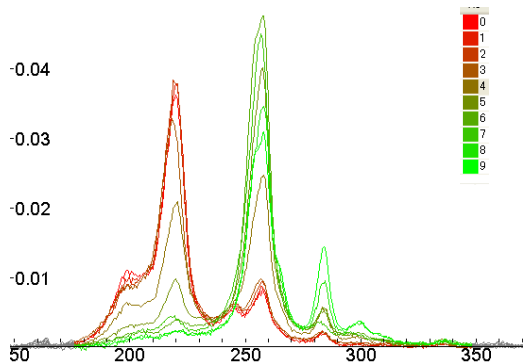


図 5 ゲル濾過法による CNT 分離後のラマンスペクトル (RBM 近傍) 濾過時間 赤→緑 早い→遅い

上記のように、PZT の誘電率が 3000 程度と極めて大きいため CNT チャンネル近傍に電界が極めて強く集中する。このため PZT の絶縁破壊が容易に起こる。これを防止するために PZT 層を 300  $\mu\text{m}$  と非常に厚いデバイスを作製した。また、図 1(c)の様な薄膜型 CNT-FET の光応答について検討したところ、図 6 に示す通り光応答速度は少量の CNT を含むデバイスに比べて劣るものの、S/N およ

び感度は大面積化により極めて向上した。

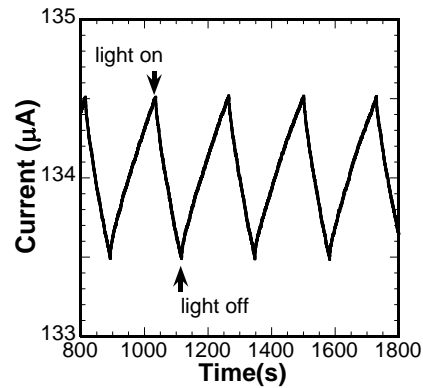


図 6 薄膜タイプの PZT-CNT-FET の光応答特性

以上のように、PZT をゲート絶縁膜にもつ CNT-FET の焦電型光センサーデバイスに関して検討を行い、光応答するデバイスの作製に成功した。ただし、光応答のメカニズムは焦電効果だけでなく半導体的 CNT の光導電効果も重畳された特性であることを明らかにした。さらに、強誘電体ゲートトランジスタで問題となっているチャージマッチングに関してイオン液体でチャンネルを覆うことで低減可能なことを示した。

## 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 4 件)

① S. Sawaya, T. Arie, and S. Akita, Diameter-Dependent Dissipation of Vibration Energy of Cantilevered Multiwall Carbon Nanotubes, *Nanotechnology* **22**, 165702 (2011), 査読有。

② S. Akita, Y. Ohshima, T. Arie, Nanoincandescent Consisting of Individual Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Express* **4**, 025101 (2011), 査読有。

③ K. Hata, Y. Nakayama, and S. Akita, Response of Carbon Nanotube Field Effect Transistors to Vibrating Gate Determined by Scanning Gate Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 04C202 (2009), 査読有。

④ T. Arie, S. Akita, Carbon Nanotube Mechanical Resonators for Mass Sensing, *Sensors and Materials* **21**, 339 (2009), 査読有。

〔学会発表〕(計22件)

①高橋 徹, 袴 竜治, 岡田貴子, 有江隆之, 秋田成司, 金属電極端へのレーザー照射によるCNTの配置制御, 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011年3月27日, 神奈川工科大学(神奈川県).

②片岡翔吾, 岡田貴子, 有江隆之, 秋田成司, PZT-CNT-FETにおけるイオン液体による伝達特性改善, 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011年3月27日, 神奈川工科大学(神奈川県).

③鈴木淳也, 有江隆之, 秋田成司, ゲート絶縁膜にPZTを用いたPZT-Graphene-FET, 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011年3月27日, 神奈川工科大学(神奈川県).

④袴 竜治, 岡田貴子, 有江隆之, 秋田成司, 濃度勾配を用いたゲルクロマトグラフィーによるSWCNTの分離, 第40回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2011年3月10日, 名城大学(名古屋市).

⑤秋田成司, カーボンナノチューブのNEMSとその応用(招待講演), 電子デバイス研究会特別ワークショップ-ナノチューブ/グラフェンエレクトロニクス:成長からデバイス応用まで-, 2011年3月7日, 首都大学東京秋葉原サテライト(東京).

⑥ S. Kataoka, T. Okada, T. Arie, S. Akita, Analysis of piezoelectric response toward PZT-CNT-FET, 2011Frontiers on Nanoscale Science and Technology (FNST) Workshop, January 5 2011, Riken Wako campus (Saitama, Japan).

⑦ J. Suzuki, T. Arie, S. Akita, Optical Observation of Graphene on PZT Thin Film toward PZT-Graphene- FET, 23th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 12, 2010, RIHGA Royal Hotel Kokura, (Fukuoka, Japan).

⑧ S. Kataoka, T. Okada, T. Arie, S. Akita, Piezoelectric Response of PZT Domain with CNT toward PZT-CNT-FET, 23th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 12, 2010, RIHGA Royal Hotel Kokura, (Fukuoka, Japan).

⑨片岡翔吾, 有江隆之, 秋田成司, PZT-CNT-FETに向けたPZTドメインの圧電応答解析,

第71回応用物理学学会学術講演会, 2010年9月15日, 長崎大学(長崎県).

⑩鈴木淳也, 有江隆之, 秋田成司, PZT-Graphene- FETへ向けたPZT薄膜上におけるグラフェンの光学的観察, 第71回応用物理学学会学術講演会, 2010年9月15日, 長崎大学(長崎県).

⑪袴 竜治, 岡田貴子, 有江隆之, 秋田成司, CNTの半導体・金属の分離と半導体型CNTを用いたPZT-CNT-FETの作製とその評価, 第39回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2010年9月6日, 京都大学(京都市).

⑫N. Nei, T. Ikeyama, T. Arie, S. Akita, Photo-Response of Carbon Nanotube FETs with Thick Piezoelectric GateInsulator, 2009 International Conference on Solid State Device and Materials, October 9, 2009, Sendai Kokusai Hotel (Miyagi, Japan).

⑬池山敏生, 根井直毅, 有江隆之, 秋田成司, 圧電体ゲートカーボンナノチューブFETの光応答, 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月31日, 筑波大学(茨城県).

⑭K. Hata, Y. Nakayama, S. Akita, Response of Carbon Nanotube Field Effect Transistors to Vibrating Gate, 2008 International Conference on Solid State Device and Materials, September 25, 2008, Tsukuba International Congress Center (Ibaraki, Japan).

⑮秋田成司, 強誘電体/ナノチューブハイブリッドIRセンサー, 2008年9月18日, イノベーション・ジャパン2008- 大学見本市 新技術説明会, 東京国際フォーラム(東京).

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.pe.osakafu-u.ac.jp/pe4/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

秋田 成司 (AKITA SEIJI)  
大阪府立大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 60202529

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし