

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：24506  
研究種目：挑戦的萌芽研究  
研究期間：2012～2014  
課題番号：24656238  
研究課題名(和文) DNAを活性層とする電荷保持素子の研究

研究課題名(英文) Study on DNA memory device

## 研究代表者

松尾 直人 (Matsuo, Naoto)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10263790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々は世界で初めてチャンネルを -DNA, ゲート, ソース, ドレインをSiで構成したDNA/Si-MOSFETを作製した。ゲートによる電流制御, DNAの電荷保持特性を初めて見出し, この機構をグアニン塩基を介したホール生成により解明した。更に, 20-200Kにおいて, ドレイン電流/ゲート電圧特性が階段状に変調するメソスコピック系特有の現象も見出した。これによりDNAが論理素子として応用可能である事が示唆された。又, 473Kの高温においてはDNAが故障箇所の回復を生じる事を示唆する結果を得たが, これに関しては今後の更なる検討が必要である。尚, 温特に関しては国際会議投稿中であり, 詳細な報告を割愛する。

研究成果の概要(英文)：We fabricated a DNA/Si-MOSFET that has -DNA for the channel and Si for the gate, source and drain for the first time. The controllability of the drain current by the gate voltage and the charge retention characteristic of the DNA were discovered and their mechanisms related to the hole generation via guanine base were clarified. In addition, the phenomenon peculiar to mesoscopic region that the drain current/gate voltage characteristics is modulated like the stair-case was also found at 20 to 200K. Although the interesting result that the DNA recovered the damaged parts was obtained at 473K, further examination is needed in future. By the way, the detail of the temperature dependence of the Id-Vg characteristics is spared because of the submission of it to the SSDM.

研究分野：半導体工学

キーワード：シリコン DNA MOSFET ゲート電流変調 電荷保持 メソスコピック ブロケード ステアケース

1. 研究開始当初の背景

LSI は、集積度が3年で4倍というムーアの法則がもはや成立しない段階に到達しており、従来型 CMOS (相補型 MOS) トランジスタはトップダウン手法による作製が困難になりつつある。DNA (Deoxyribonucleic acid) は自己組織化によるボトムアップで作製可能(1)な事から、微細化の進むエレクトロニクス応用(2)に関して非常に魅力的である。これまでに DNA の 2 端子伝導、及び、3 端子伝導 (トランジスタ) (3) に関して検討されており、特にトランジスタに関しては、CMOS, 単電子トランジスタ特性(4)等が報告されている。しかし、DNA の電荷保持特性に関してはこれまでに調査された事はない。

我々のグループは Si 基板上に作製した長鎖 (136nm) DNA を活性層とする 3 端子トランジスタが電荷保持特性を示す事を発見した。図 1 に示す様に SiO<sub>2</sub>/Si 上に多結晶 Si によりソース・ドレインを作製し、チャンネルとなる DNA を自己組織化によりソース・ドレイン間に成長させた。Si 基板がゲート電極の役割をしており、ゲート電圧可変によりドレイン電流-ドレイン電圧 (I<sub>d</sub>-V<sub>d</sub>) 特性を制御でき、空間電荷制限電流が支配的である事が解った。これは DNA に電荷がトラップされる事を予測させる事実であり、ゲート負電圧印加による DNA からの電子のデトラップを確認した。

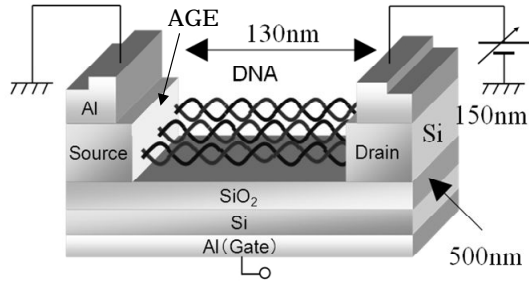


図 1 Si 基板ゲート DNA トランジスタ

参考文献: 1. B.Xu, et al., Nano Lett. 4, 1108 (2004). 2. M.D.Ventra et al., Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2, 475 (2004). 3. H.-W.Fink et al., Nature, 398, 407 (1999). 4. H.Watanabe, et al., Appl.Phys.Lett. 79, 2462 (2001).

2. 研究の目的

本研究提案当初は以下の 4 項目を目的として掲げた。

1. DNA トラップサイトの同定: 電子がトラップされる塩基部分を同定する為に、低温領域 (数 K) に於けるトラップ挙動を調査する。

2. 短鎖 DNA (数 nm) に於けるメモリー動作確認: 長鎖 DNA で本現象を確認している

が、目標とする短鎖 DNA (数 nm) においても生じる事を確認する。

3. DNA の電荷保持特性における信頼性の確認: ストレス印加状態 (雰囲気温度 300 K) において、リフレッシュ有りの場合、繰返し I<sub>d</sub>-V<sub>d</sub> 特性測定の測定回数を調査する。

4. DNA トランジスタの立体配置の検討: 現在は基板ゲート構造であるが、集積化の為にボトムゲート構造の開発が必要である。

以上の目的の内、1 と 3 に関しては大きな成果を得たが、2 と 4 に関しては達成できなかった。何れも作製プロセスが予想以上に困難であり、時間を要した事に起因し、現在も取り組んでいる最中である。以下においては 1, 3 の結果を説明する。

3. 研究の方法

DNA メモリ FET の作製工程を図 2 に示す。図 2(a) 「DNA メモリ FET の作製工程 (Si 細線の作製)」についてはナノテクノロジープラットフォーム事業を利用して広島大学で実施した。

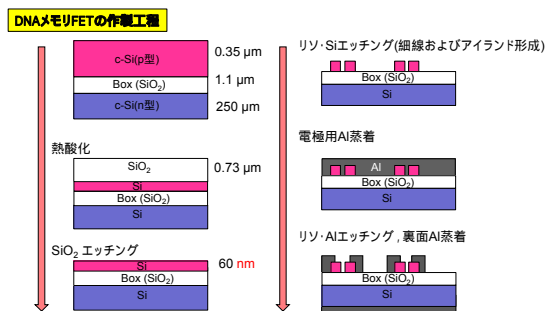


図 2(a) DNA メモリ FET の作製工程 (Si 細線の作製)

熱酸化と希フッ酸 (2.5%HF) 処理を繰り返し、Si 層 350 nm を 60nm まで薄層化した。熱酸化は H<sub>2</sub>: O<sub>2</sub>= 3: 3 slm, 1000 °C, 160 分の条件で行い、1 回の処理で 730nm の酸化膜を形成した。次に、この熱酸化 SiO<sub>2</sub> 膜を 2.5%HF で処理し、SiO<sub>2</sub> 膜が完全に除去され基板表面が撥水性を示すまでエッチングする。これを繰り返し、最終的に 60nm 厚さの SOI 層を得た。Si 細線は、電子ビーム露光装置 (日立 HL700) とエッチング装置 (RIE コンタクト用) を用い幅 120 nm, 長さ 100 μm の細線を作製した。電子ビーム露光装置のドーズ量条件は 160 μC/cm<sup>2</sup> であり、エッチングには CF<sub>4</sub> ガスを選択した。CF<sub>4</sub> ガスのみのドライエッチングでは、Si, SiO<sub>2</sub>, レジストの選択比は低いが、それを除けばリソグラフィー通りのエッチングが可能であるため、DNA メモリ FET の作製には有効である。長さ 100 μm, 幅 120 nm の細線を形成させた試料に対し、マスクレス露光装置 (DL-1000 ナノシステムソリューションズ) によりリソグラフィーを行い (露光量: 150 mJ/cm<sup>2</sup>), エッチング装置 (CDE SiN 用) を用いて Si アイランドの形成を行った (選択ガス種: CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>)。ここで、先に形成

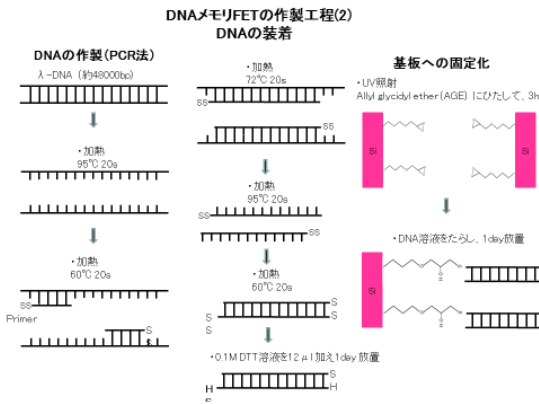


図2(b) DNAメモリFETの作製工程(DNAの作製と基板への固定)

した細線がチャンネル長となる  $100\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  の Si アイランドが完成する。スパッタ法で Si 薄膜上に Al 電極を作製した。電極部 Si の厚さは  $150\text{nm}$ 、酸化膜厚さは  $500\text{nm}$  である。

図 2(b)「DNA メモリ FET の作製工程(DNA の作製と基板への固定)」については兵庫県立大学において実施した。DNA は  $\lambda$ -DNA を基に、短鎖 SH-DNA をプライマーとして用いることにより両端に SH-基を持つ  $400\text{bp}$ (base pair)の長鎖 DNA を PCR(polymerase chain reaction)により増幅することで合成した。電極を HF 処理により水素化した後、Si 表面に AGE (Allyl glycidyl ether) を光反応により修飾し、その後、電極表面へ DNA 溶液を  $10\ \mu\text{l}$  滴下し、シャーレ内、室温で一晩インキュベートした。インキュベート後、電極を超純水で洗浄した後、 $\text{N}_2$  ガスにて乾燥を行った。以上の方法で Si 電極間を  $400\ \text{bp}$ ( $136\text{nm}$ )の長鎖 SH-DNA を接続し、チャンネル長が  $120\text{nm}$ 、チャンネル幅が  $100\ \mu\text{m}$ の DNA Memory FET を作成した。

電気特性を連続して測定するに際し、ソース・ドレイン間に  $0 \sim 1.0\text{V}$ 、ゲート電極に  $-5\text{V} \sim -50\text{V}$  の電圧印加を行った。尚、測定毎に Refresh を 10, 30s 行った。低温、高温測定は関西大学で行い、それぞれ  $20\text{-}200\text{K}$ ,  $473\text{K}$  において  $I_d$ - $V_d$  温度特性を採取した。

#### 4. 研究成果

図 3 にゲートに負電圧を印加した時の電圧依存性を示す。負に印加したとき、電圧に応じた電流値の変化がみられた。即ち、ゲート電圧の変化に依存した電流値の増加を確認できた。また、このときの移動度は  $2.0\ \text{cm}^2/\text{Vs}$  であった。他方、ゲートに正電圧を印加した場合、電流値は  $10^{-9}\ \text{A}$  程度であった。

図 4 はチャンネルコンダクタンス ( $dI_d/dV_d$ ) とドレイン電圧の関係を示す。 $V_G=0.7\ \text{V}$  付近でドレイン電流の変化率が極値を示した。これは、DNA 中で一番イオン化ポテンシャルの低いグアニンにトラップされた電子がチャンネル中の電界によりデトラップされ電子と正孔の再結合を生じ、質量作用の法則

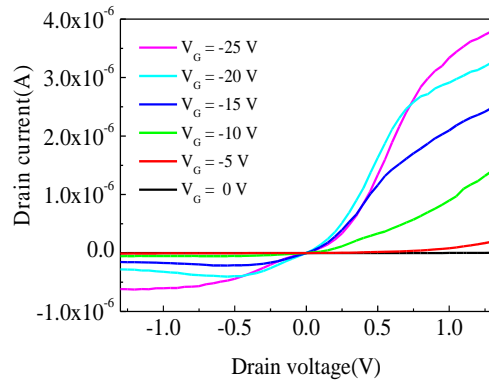


図 3  $I_d$ - $V_d$  特性のゲート電圧依存性.

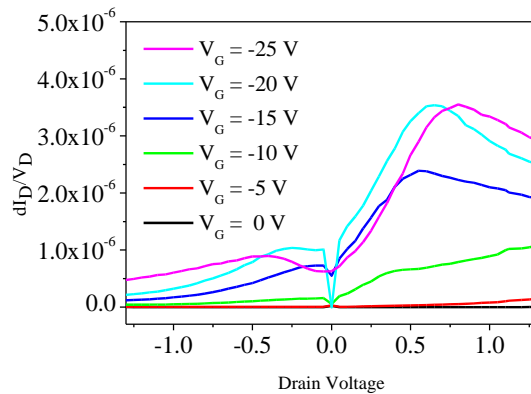


図 4  $dI_d/dV_d$ 特性のゲート電圧依存性.

により  $p^+\text{Si}$  から過剰なホールがチャンネルに注入された為と考えられる。

図 5 にゲート電圧印加無しでの、ヒステリシスの測定結果を示す。ドレイン電圧を  $V_D=-3 \sim 3\ \text{V}$ 、 $V_D=3 \sim -3\ \text{V}$  の順番で変化させたところ  $2\ \text{V}$  付近で電流値の増加がみられた。これは、この電圧の印加時にチャンネル電界の増加の為、DNA 中に電子がデトラップ。チャンネルのホールと再結合し、過剰ホール注入したため、この測定時に電流値が増加したと考える。この結果により DNA にメモリ機能があることが確認できた。

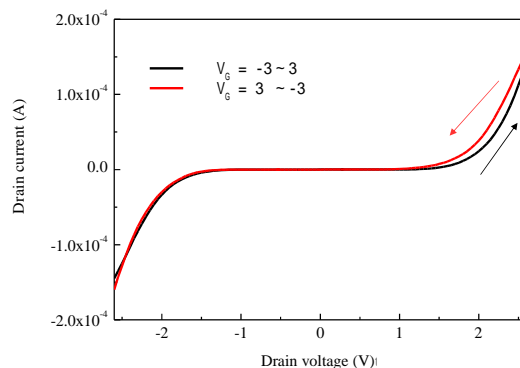


図 5 DNAメモリFETのヒステリシス.

図 6 に電気特性を連続して測定する際に  $-5\text{V}$  から  $-50\text{V}$  までの Refresh を測定毎に  $10$  秒程度行った結果を示す。 $-20\ \text{V}$  までは電

流値の変化に影響はなかったが、-30 V のときに電流値の増加しなくなり、-40 V、-50 V で減少した。これは DNA 内にトラップしていた電子が-30 V 以上の電圧を印加されたことでデトラップしたため、トラップされた電子との間にクーロン引力を生じなくなり、同じドレイン電圧を加えてもドレインからのホール注入が抑制されたと考えられる。この結果より DNA には多数のトラップが存在し、測定ごとに増加する電流値はゲートに負電圧を印加する Refresh を行うことで抑制できることがわかった。

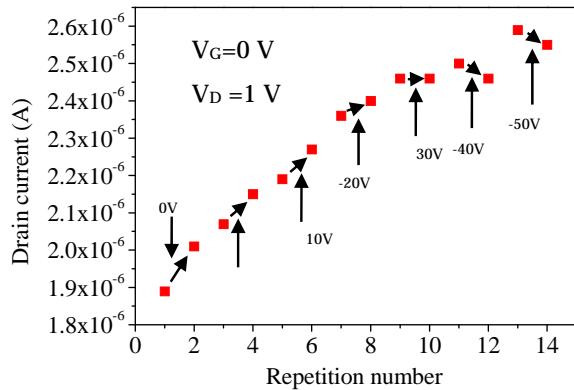


図6  $I_d$ のリフレッシュ電圧依存性。

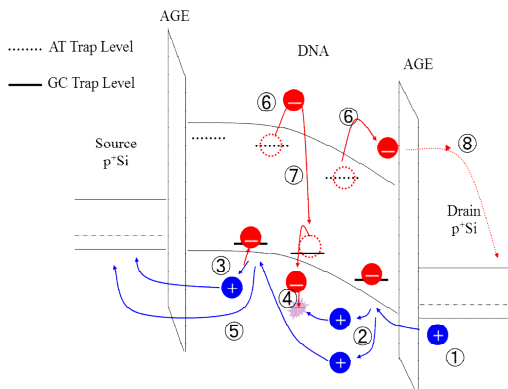


図7 DNA中のキャリア伝導モデル。

図7はキャリア挙動の模式図を示す。グアニン塩基の中で生成された正孔キャリア又は、 $p^+Si$  からチャンネルに放出される正孔キャリアはAGE (Allyl glycidyl ether) の直接トンネル( )を介し、DNA チャンネル内を伝導( )する。チミン又はアデニンで生成された電子( )は、グアニンのトラップサイト( )にトラップされるか又は、AGE の直接トンネルによりドレインの  $p^+Si$  に達する( )。また、グアニン塩基にトラップされた電子はゲート電圧による電界、又は DNA チャンネルの電界によりデトラップされ、DNA チャンネル内の正孔と再結合する( )。再結合すると質量作用の法則により、ドレインからホールの注入を生じる。以上のように DNA 内のホール伝導

が主となり、その中で電子のトラップ、デトラップが発生している。

最後に低温、高温  $I_d-V_g$  特性測定の結果に関して概説する。現在、国際会議投稿中 (SSDM2015) でもあり、結果図面等の掲載は控える。20-200K において、メソスコピック領域に特有の現象が観測された。

$I_d-V_g$  特性において低印加電圧領域での電流ブロック、ある印加電圧での電流の段階的增加を見出した。論理回路素子への新規応用が期待できる。尚、これはクーロンブロック現象とは異なっており、DNA 中の電子の波動関数がソース・ドレイン Si 電極に染み出していると考えられる。更に、473K の高温領域では DNA の破壊箇所の自己修復を示す様な特性を得た。高温特性に関しては今後更に検討を深めていく予定である。

本期間内の研究により、以下の3つのことがわかった。(1) Si ゲート電極・Si ソース・ドレイン電極・-DNA チャンネルを用いた、MOS トランジスタにおいて電荷保持特性及び、ドレイン電流のゲート制御性を確認した。(2)  $I-V$  特性においてヒステリシスが確認できた。この現象は、DNA が電荷をトラップする特性を持つことを示唆する。(3) 繰り返し  $I_d-V_g$  特性の測定の際に Refresh 動作を挿入する実験により、DNA 中に多数の電子がトラップする箇所(酸化還元電位の値からグアニンと考えている。)があると考えられ、ゲート電圧を印加することで電子のデトラップができることを確認した。以上のことから、DNA を用いた MOS 型トランジスタは MOS としての機能だけでなく、メモリへの応用が可能である事が明らかになった。

更に、低温領域においてはメソスコピック領域特有の新現象を初めて見出した。

#### 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3件)

1. S. Maeno, N. Matsuo, S. Nakamura, A. Heya, T. Takada, K. Yamana, M. Fukuyama and S. Yokoyama, "Study of charge retention mechanism for DNA memory FET," IEICE Electronics Express, Vol. 11, No. 5, pp. 1-6, 2014. (査読有)

2. N. Matsuo, S. Takagi, K. Yamana, A. Heya, T. Takada, and S. Yokoyama, "Electrical Property of DNA Field-Effect Transistor: Charge Retention Property," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, pp. 04DD13-1-4, 2012. (査読有)

3. S. Takagi, T. Takada, N. Matsuo, S. Yokoyama, M. Nakamura and K. Yamana, "Gating electrical transport through DNA molecules that bridge between silicon nanogaps," Nanoscale, 2012, 4, 1975-1977. (査読有)

〔学会発表〕(計 11 件)

国際会議

1. S. Nakamura, N. Matsuo, K. Yamana, A. Heya, T. Takada, M. Fukuyama, S. Yokoyama, "Charge Retention and Conduction Mechanism of DNA Memory Transistor," The Proc. The 21th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices 2014 July 2-4, Kyoto Japan, pp.173-175. (査読有)
2. S. Nakamura, N. Matsuo, K. Yamana, A. Heya and T. Takada, "Study of the conduction mechanism of DNA memory FET," IEEE International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (2014 IMFEDK), June 19-20, 2014, pp.34-35. (査読有)
3. S. Nakamura, S. Maeno, N. Matsuo, A. Heya, T. Takada and K. Yamana, "Conduction Mechanism for DNA transistor," 2013 National Institute for Materials Science (NIMS) Conference, P012, p. 84, Tsukuba, 2013 August. (査読有)
4. S. Maeno, N. Matsuo, K. Yamana, A. Heya and T. Takada, "Study on Carrier Behavior in DNA Memory Transistor," The 9<sup>th</sup> International TFT Conference (ITC2013), 2013 March 1-2, The University of Tokyo, 1pLP26. (査読有)
5. S. Maeno, N. Matsuo, S. Takagi, A. Heya, T. Takada and K. Yamana, "Study of Charge Retention Mechanism for DNA Memory FET," Extended Abstracts of the 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, Kyoto, 2012 September 26, pp.140-141. (査読有)
6. S. Maeno, N. Matsuo, S. Takagi, K. Yamana, A. Heya, T. Takada and S. Yokoyama, "Electrical Property of DNA Field-Effect Transistor, Charge Retention Property," IEEE International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (2012 IMFEDK), May 10-11, 2012, pp.140-141. (査読有)

国内会議

1. 中村, 松尾, 部家, 山名, 高田, 福山, 横山, "DNA メモリトランジスタの電荷保持機構と伝導機構," 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.114, No.360, pp.17-20, 京大, 2014年12月12日.
2. 中村, 松尾, 部家, 山名, 高田, 前野, "DNA トランジスタの伝導機構の検討," 日本金属学会関西支部主催材料物性工学談話会(ポスター発表), 2014, 1, 28.
3. 前野, 松尾, 部家, 高田, 山名, "DNA メモリトランジスタの伝導素過程の検討," 日本金属学会関西支部主催材料物性工学

談話会(ポスター発表), 阪大, 2013, 1, 18.  
4. 前野, 松尾, 山名, 部家, 高田, "DNA を用いたメモリートランジスタのキャリア挙動の検討," 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.112, No.337, pp.37-40, 京大, 2012年12月7日.

5. 前野, 松尾, 高城, 部家, 高田, 山名, "DNA メモリートランジスタの電荷保持機構の検討," 第73回応用物理学会学術講演会, 13a-F4-11, 愛媛大, 2012年9月12日.

〔図書〕(計 1 件)

Nanotech Japan Bulletin, vol.7, no.5, 2014年11月4日発行/ナノテクノロジー EXPRESS (第30回) 広島大学

企画特集 ナノテクノロジー EXPRESS ~ナノテクノロジープラットフォームから飛び立つ成果~  
<第30回>

DNA をチャネルとする Si 半導体 MOSFET ~DNA のメモリ機能を発見~  
兵庫県立大学 松尾 直人, 部家 彰, 山名 一成, 高田 忠雄  
広島大学 佐藤 旦, 福山 正隆, 横山 新

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/graduate/zairyou/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松尾 直人 (Naoto Matsuo)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 10263790

(2) 研究分担者

部家 彰 (Akira Heya)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 80418871

(3) 研究分担者

山名 一成 (Kazushige Yamana)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 70192408

(4) 研究分担者

神田 一浩 (Kazuhiro Kanda)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・教授  
研究者番号: 20201452

(5) 研究分担者

大村 泰久 (Yasuhisa Omura)

関西大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 20298839

