

氏 名	みやと ゆうじ 宮 戸 祐 治
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2806 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 電 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	走査型プローブ顕微鏡を用いたカーボンナノチューブの電位評価に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 松 重 和 美	教 授 田 中 一 義	教 授 酒 井 明
--------	----------------------	-------------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ナノ新素材のカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブ（SWNT）を対象に、電極間に少数の SWNT を架橋させる誘電泳動法、および走査型プローブ顕微鏡（SPM）による電位分布計測法の確立を目的に研究をおこなった成果について纏めたものであり、本論文は全部で7章から構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景にあるナノテクノロジーおよび炭素結晶の多様性ならびに測定対象にしたカーボンナノチューブの発見に至る歴史について述べている。また、カーボンナノチューブを用いた実デバイスの評価方法として走査型プローブ顕微鏡、特に原子間力顕微鏡（AFM）を応用した評価法が重要であることを説明し、研究の目的を論じている。

第2章では、カーボンナノチューブの基礎について述べている。特に SWNT について構造に由来する電子状態を解析し、金属にも半導体にもなりうることを示すとともに、バリスティック伝導に代表される電気伝導についても説明している。さらに、SWNT はカーボンナノチューブ電界効果型トランジスタ（CN-FET）への応用が期待されており、その電流制御機構として「Si-MOSFET モデル」と「Schottky 障壁変調モデル」があることを述べ、研究の現状について説明している。

第3章では、走査型プローブ顕微鏡技術である、走査型トンネル顕微鏡（STM）および AFM の基本原理および装置構成について説明している。特に、AFM では、カンチレバーを振動させてその探針 - 試料間相互作用を検出するダイナミックモード AFM について詳述し、AM 方式と FM 方式の検出方法の特徴、ならびに真空中での測定には FM 方式が適していることを説明している。さらに、光てこ法において問題であった変位検出系のノイズ低減を行うことで、S/N 比を向上させる装置改良をおこない、高分解能化を図ったことについて述べている。

第4章では、誘電泳動法の基本原理を説明し、SWNT に働く誘電泳動力について解析している。また、実際の試料作製方法について述べるとともに、誘電泳動法により少数の SWNT を特定の電極間に架橋させる条件を確立し、金属および半導体的 SWNT がともに架橋することを確認している。また、On/Off 比の良好な CN-FET を示し、ゲートバイアスに依存した大きなドレイン電流ヒステリシスを観察している。その解消を目的として、気相蒸着法により基板上に自己組織化単分子膜（SAM 膜）を形成した結果、SWNT-基板間の相互作用が低減すること、および SAM 膜をパターニングし局所界面制御することで、誘電泳動の際の配向性を向上できることを示している。

第5章では、ケルビンプローブ原子間力顕微鏡（KFM）が、定量性を有した表面電位測定法として重要であることを述べ、その測定原理について説明している。また、真空中で測定が可能な FM-KFM が、電位分解能の点、および SWNT に流れる電流の安定性の点から重要であることを述べ、これを用いて SWNT の高分解能電位測定を行った結果について述べている。Au および Ti を対向電極とした CN-FET の SWNT に沿って観測した電位プロファイルにおいて、Au 電極の場合は大きな変化がみられないが、Ti 電極の場合ではドレイン電極端でゲートバイアスの変化に応じて大きな電位変化がみられたことから、Ti 電極のときはドレイン電極端での Schottky 障壁の変調が示唆される。さらに、正確な電位測定のため SAM 膜で基板修飾すると、基板への電荷注入が抑制され、通常の基板上に作製した CN-FET で見られる大きなドレイ

ン電流ヒステリシスも低減できることを示している。最終的に、SAM 膜で基板修飾した Au-Ti 異種対向電極の CN-FET を作製し、FM-KFM により評価している。この CN-FET の整流性および ambipolar 特性は、各電極金属の Schottky 障壁高さの違い、および障壁がゲートバイアスによって変調を受けたことに起因することを説明している。以上の結果から、バックゲート型の CN-FET を FM-KFM によって評価することで、「Schottky 障壁変調モデル」に対応する電位変化を直接観察したと考えられる。

第 6 章では、新規電位測定手法として、既存の AFM ポテンショメトリ (AFMP) の概念と点接触電流イメージング原子間力顕微鏡 (PCI-AFM) の手法とを組み合わせた Point-by-point AFMP を新たに提案し、その AFMP の装置構成と測定中の信号波形について説明している。なお、真空中でも測定できるようにするため、Q 値制御法を適用している。そして今回開発した Point-by-point AFMP と FM-KFM により、同じバイアス条件で SWNT の電位を測定および比較することで、FM-KFM にはゲートバイアスを加えたときに数 100 mV 程度の測定誤差があることを確認している。これらより、AFMP は FM-KFM と相補的な評価方法として重要であることを示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ナノ新素材として注目を集めている単層カーボンナノチューブ (SWNT) を対象に、電極間に少数の SWNT を架橋させる誘電泳動法の確立と、走査型プローブ顕微鏡による電位分布を計測した観測結果について纏めたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 誘電泳動法により少数の SNWT を対向電極間に配向および架橋する条件を確立し、On/Off 比の良好なカーボンナノチューブ電界効果トランジスタ (CN-FET) を作製できることを示した。
2. 自己組織化単分子膜 (SAM 膜) で基板を修飾することで、SWNT-基板間の相互作用が低減することを示した。また、SAM 膜をパターニングすることにより、局所的な界面制御が可能であること、および誘電泳動により SWNT の配向性が向上することを示した。
3. SWNT の表面電位をケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (FM-KFM) により評価し、通常の基板上では直前に加えたバイアスに応じて SWNT 周囲に電位ヒステリシスが観察されること、また基板への電荷注入が起きることを確認した。SAM 膜によって基板修飾することにより、電荷の注入が抑制されること、さらには通常の基板の CN-FET にみられる電流ヒステリシスも低減できることを示した。
4. Au および Ti 対向電極、さらには Au-Ti 異種対向電極を有する CN-FET を作製し、これらの SWNT の表面電位を FM-KFM で測定すると、ゲートバイアスに依存してコンタクト電極端で大きく変調され、各 CN-FET で観察された電気特性は Schottky 障壁変調モデルによってよく説明できることを示した。
5. 新たな表面電位測定手法として、Point-by-point AFMP を提案および開発し、Q 値制御法を適用することで真空中の動作にも成功した。この AFMP と FM-KFM で SWNT の電位評価を測定および比較し、AFMP は FM-KFM と相補的な評価方法として重要であることを示した。

以上、本論文の内容に示された、KFM および Point-by-point AFMP による電位評価手法は他のナノ電子材料においても応用可能な手法であり、それらのモデル系となる SWNT において電位評価手法を確立したことは、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 19 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。