# マルチプローブ SPM による ナノスケールデバイスの評価

## 渡辺浩之

富士ゼロックス㈱中央研究所 〒 250 0111 神奈川県南足柄市竹松 1600

(2002年6月18日受理)

#### Fabrication of a Nanometer Scaled Device with Multi Scanning Probe Microscopy

Hiroyuki WATANABE

Corporate Research Center, Fuji Xerox Co., Ltd. 1600 Takematsu, Minamiashigara, Kanagawa 250 0111

(Received June 18, 2002)

Nanometer-scale measurements of the physical properties of materials are needed in nano-electronics. We constructed a new probing system, a dual-probe scanning tunneling microscope (D-STM) with two STM probes. The D-STM permits us to measure the current-voltage curves of a single nanotube ring (20 100 nm in diameter). We found that we could make the nanotube ring behave as a transistor. However, the D-STM we constructed cannot be applied to insulators, since the instrument used a conventional tunneling current response circuit. Then, we developed a tripleprobe atomic force microscope (T-AFM) with three electric probes that could be connect to the samples. Using T-AFM, we have measured a three-terminal single molecule DNA device. These results suggest that there are possibilities of developing nanometer-scaled electronics circuits.

## 1.はじめに

走査型トンネル電子顕微鏡(STM)や原子間力顕微 鏡(AFM)が発明されたおかげで,私たちは固体表面 における原子・分子の挙動を実空間で観察することがで きるようになった。高い空間分解能と局所的に電流電圧 特性や状態密度を測定できる点において,極めて有力な 実験手法である。また,well-define な固体表面の物性の みならず,電気化学的挙動<sup>2</sup>、やトライポロジー<sup>3</sup>、も計測 可能となった。特定の原子なら,1原子を操作し,特異 な原子配列を固体表面に形成することも実現された<sup>4</sup>)。

一方,ナノスケールの構造体を固体表面で機能させよ うという分野では,これまでの表面物性とは異なる対象 にSTM や AFM を適用する必要性に迫られている。そ れは,サイズが数十 nm 以下のトランジスタが試作され てきており, nm オーダーの領域で電気特性を評価する 手法が求められているためである。こうしたナノスケー ルの電子デバイスの動作を評価するために,私たちは, STM や AFM の技術をベースに,2端子,3端子,4端 子といったナノレベルの電気プローバーの開発を開始し た。

ここでは, STM や AFM による2端子および3端子電 気プローバーの開発と, このプローバーで測定したカー ボンナノチューブリング<sup>51</sup>や DNA のトランジスタ動作<sup>6)</sup> について報告する。

#### 2. Dual-probe STM (D-STM)

まず,私たちは2本のプローブを持つSTMシステム (Dual-probe STM: D-STM)を開発した。D-STMを開発 する上で,2つの技術的課題があった。ひとつはプロー ブの先端曲率半径の制約であり,もうひとつはプローブ 間の力学的干渉である。

通常の STM では, プローブ先端でトンネル電流を検 出していると考えられている。プロープ先端を原子レベ

E-mail: Hiro.Watanabe@fujixerox.co.jp

ルで見れば,ほぼ平坦な金属表面に1つだけ突き出て試料表面に接している原子こそが,真のプローブポイントである。したがって,先端曲率半径rの2本のプローブを接近させると,プローブ同士が衝突し,真のプローブポイントは2r以下には近づくことができない。すなわち,D-STMにおいて,空間分解能を支配するのはプローブ先端近傍の曲率半径ということになる。Fig.1に,その概念図を示す。WやPtIr線では,いくら化学的処理をしても,先端の曲率半径を100 nm以下にすることは難しい。そのため,通常の金属プローブを用いたD-STMでは,数 nm以下の分解能を実現することは不可能である。

私たちは,この困難を回避するために,プローブとし て多層カーボンナノチューブ(MWNT)を用いること にした。カーボンナノチューブの直径は,多層であって も5 nm から 20 nm である。プローブ同士が交差しても, STM 制御システムのフィードバック能力を越えること はなく,衝突を回避できる。特に,その先端は閉じてお り,先端の曲率半径は数 nm 以下なので,D-STM の空 間分解能を数 nm 以下まで向上させることが可能とな



**Fig. 1** Schematic of D-STM probes near the surface. In this diagram, r is the radius of curvature near the probe apex.



Fig. 2 Schematic of D-STM system.

る。

次の問題点は,プローブ間の力学的干渉である。2本 のプローブに電圧を印可すると,プローブ間に静電引力 や斥力が生じ,プローブ同士が力学的に干渉し合う。こ うした静電力による力学的干渉を抑えるために,2本の プローブをアンチフェーズで振動させながら走査させ た。

実際のシステムの構成図を Fig. 2 に示す。2 個のピエ ゾアクチュエータは,独立に2つの板状のピエゾ素子で 結合されている。試料支持台下部には4つのピエゾ素子 が設置されており,試料台の傾きや高さをnm以下の精 度で微調整できるようになっている。プローブの振動条 件を最適化した結果,電気測定時の空間分解能を5 nm 以下にすることができた。

## 3.カーボンナノチューブリングトランジスタ

IBM の R. Martel ら<sup>7</sup>は,液中で単層のカーボンナノチ ューブに超音波振動を加えると環状に変化することを発 見した。彼らが報告したナノチューブリングの直径は 600~800 nm であったが,処理条件を変えることによっ て,私たちは最小で直径 10 nm 程度の微小なナノチュ ーブリングが生成することを発見した。Fig.4(a)にそ の STM 像を示す。R. Martel らによれば,ナノチューブ リングは金属的性質しか示さなかったが,彼らは直径 100 nm 以下のリングについて測定していない。私たち は D-STM を適用し,微小ナノチューブリングが半導体 特性を持つことを確認し,トランジスタを作製した。

ナノチューブリングトランジスタの電極配置を Fig.3 に示す。トランジスタは,ナノチューブリングに接続さ れた2本のD-STM プローブと,背面ゲートから構成さ れている。使用した基板は,n型S(100)上にSiO2層 とn型poly-Si層を設けたものである。STMの制御は, 上部のn型poly-Si基板とプローブ間に流れるトンネル 電流で行った。STM像を観察しながら,ナノチューブ



Fig. 3 Schematic of nanotube ring transistor.

渡辺浩之



Fig. 4 (a) STM images of small carbon nanotube rings. (b) Current-voltage curves of a nanotube ring transistor for various gate bias (= 0, 1, 2, 3, 4, 5 V) measured by D-STM at room temperature in dry  $N_2$  atmosphere.

リングにソースとして1つのプローブを接続し,この状 態からもう一本のプローブをドレインとして接続した。 ゲートは下地のn型Si(100)である。この場合,電気 回路上は,ナノチューブリングとn型 poly-Si 層が並列 になるが,ナノチューブリングの方が poly-Si 層より抵 抗値が極めて小さいので, ソースドレイン電流はナノチ ューブリングを主に流れることになる。ゲート電圧に対 するソースドレイン電流電圧特性を Fig.4(b) に示す。 ゲート電圧の変化に対し,電流電圧特性に非対称性が生 まれ,ゲート電圧に従って電流遮断領域が変化すること がわかった。これはナノチューブリングがトランジスタ としてスイッチング動作可能なことを表している。ナノ チューブの大きな特徴は,キャリア輸送能力が極めて高 く,ほぼバリスティック伝導に近い伝導機能を持つとい う点にある<sup>8)</sup>。Fig.4(b)の電流電圧特性から求めたナ ノチューブリングを流れる電流密度は~10<sup>10</sup>A/m<sup>2</sup>と大 きく,ナノチューブと同様に,バリスティック伝導に近 い伝導機構を持つと期待できる。

直線状のナノチューブを長さ100 nm 以下にサイズを そろえるために,ダメージを入れずに短く加工すること は,現在の技術では不可能である。最近,私たちは,欠 陥の入ったナノチューブでは,伝導特性が低下すること を見い出した<sup>9</sup>。ナノチューブリングであれば,欠陥を 入れずに,サイズを小さくそろえることが可能である。 この点において,微小なトランジスタを構成する場合, ナノチューブそのものより微小ナノチューブリングの方 がプロセス上有利であり,用途も広がると期待している。

## 4 . Triple-probe AFM (T-AFM)

D-STM は基本的にプローブの高さ制御のフィードバック回路にトンネル電流値を用いているため,下地基板の抵抗値が低くなくてはならない。このことが,電気計



Fig. 5 Schematic of triple-probe atomic force microscope (T-AFM).

測の自由度を著しく制限していた。したがって,私たち は, AFM を基本とした3端子プローバーである Tripleprobe AFM (T-AFM)を開発することにした。T-AFM を用いることで,絶縁体基板上のサンプルへ3本の端子 を接続できるようになった。私たちの T-AFM は, 当初, Nano-tweezers<sup>10</sup>)とナノチューブ AFM カンチレバーを採 用したものであった。Fig.5に初期の装置の概略図を示 す。しかし、この装置は、ピエゾアクチュエータの制御 が難しく, nano-tweezers の動作や操作性が極めて悪い。 現在,開発を進めているのは,慣性駆動装置によるナノ プロービングシステムであり,操作性はかなり高くなっ ている<sup>11)</sup>。Fig.6に,そのシステムのプローブ近傍を撮 影した写真を示す。AFMとは別に2本のプローブを, それぞれ独立に nm の精度で 3 次元駆動させることがで きる構造になっている。この装置の主なターゲットは, 有機物の電流電圧特性評価や,トランジスタ動作特性の 評価である。

### 5. DNA トランジスタ

DNA(デオキシリボ核酸)は,生命の遺伝情報をつかさどる二重らせん構造物質であるが,別の一面として,



Fig. 6 Image of new type T-AFM system near the probe actuators.

分子エレクトロニクスの有望な材料として注目を集めて いる。それは, DNA は1次元様分子であるからである。 また, DNAを構成するヌクレオチドは, リン酸と無水 結合で化学エネルギーを輸送したり(アデノシン3リン 酸), 補酵素を作ったり (Coenzyme A 等), 細胞内での シグナル分子(環状アデノシン1リン酸)などとして使 われたりする。そのため, DNA の電子物性については, 様々な議論が古くからなされてきたが,今もってその実 態は明らかになっていない。DNA 分子に対する電気抵 抗の測定値は,研究者によって10桁以上も異なってい る<sup>12~21)</sup>。しかし,今当り前のように電気抵抗が制御され ている Si も, Pauliの時代には信頼のおける抵抗値のデ ータは得られていなかった。ハロゲンプロセスによる超 高純度 Si が生まれたおかげで, Si は半導体材料として, SeやGeを追い越したのである。DNAの伝導率測定を 難しくしているのは,電極とDNAとの電気的コンタク トとNaイオンの影響である。DNA は直径約2nmの有 機繊維である。単純に電極上に置いたからといって,金 属と DNA が接続されているかどうかはわからない。ま た,通常のDNAはNa塩である。単分子鎖を微細電極 パターン上に固定するためには,バッファー溶液中で DNA 鎖を解いて, 鎖がからまないように, 基板上に展 開させるしかない。このとき, Na も同時に基板上に付 着することになる。展開後,水でリンスし,微細パター ン上の Na を除去したとしても, 化学平衡上, DNA は Na 塩として基板上に存在する。すなわち, NaCl の電気 抵抗を測定しているのと大差はない。湿度によって当然 電気抵抗は大きく変化するであろうし,電流を流すこと で Na イオンが電極表面と化学反応を起こすだろう。こ うした DNA の電気伝導率を特定するには,単分子を正 確に電極と接続し,水分の影響を除去することで Na イ

オンの拡散を抑えるか,起きたとしても,平衡状態を維 持する必要がある。

DNA の電気伝導について最も信頼性の高い実験をし たのは, D. Porath らである<sup>19</sup>)。彼らは電極幅 8 nm のギ ャップ間に1本の DNA 分子を固定し,4 K において電 流電圧特性を評価した。その結果,DNA には明確なエ ネルギーギャップが存在することを示した。たしかに, DNA は金属のようにキャリアを自由に流すことはない にしても,半導体となるという実験結果は不合理なもの ではない。DNA は光学禁制帯幅が広く,可視光に透明 である。むしろ,抵抗値が低いという結論の方が,これ までの物理の理解を超えている。

私たちは, DNA 分子内では, 局在電子系が主な電子 軌道であるので, キャリアが存在したとしても, その数 は極端に少ないと考えている。したがって, DNA 単分 子をトランジスタの輸送部として用い, 電界効果でキャ リアを注入することで, 単分子のトランジスタを形成で きると考えた。

半導体に電極を接続する場合、いつも問題になるのは, 電極/半導体界面における物性である。私たちは,電極 にナノチューブを選択した。その理由は,ナノチューブ は炭素繊維であり,化学的にも電気化学的にも安定であ ること,極めてアスペクト比が高く,直径が小さいこと にある。また,ナノチューブとDNA やタンパク質を接 合させると,金属電極を用いた場合より,接触抵抗が下 がる場合がある。この現象のメカニズムは明らかではな いが,DNA のような生体物質と電気的接合をする場合, ナノチューブは有効な電極材料ではないかと考えてい る。

しかしながら,1本のDNA分子の両端に,しかも,10~20 nmの間隔でナノチューブを配線することは,最新の 微細加工技術を用いてもなかなか難しい。したがって, 私たちは,T-AFMのプローブを直接基板上に展開した DNA分子に接続し,トランジスタ動作を確認すること にした。

Fig.7は, DNA にソース電極とドレイン電極を接続 した AFM 像である。このとき,ゲートとして,DNA 分子近傍に設置したカーボンナノチューブ(単層のパン ドル,p型半導体)をゲート電極として動作させた。下 地は,酸化シリコン層である。こうして作製したDNA トランジスタの静特性を Fig.8に示す。これは,ソース ドレイン間距離を約20nm にした場合の各ゲート電圧 に対応するソースドレイン間の電流電圧特性である。ゲ ート電圧が増加するにしたがって,0V 近傍におけるコ ンダクタンスが上昇し,ソースドレイン電流が流れるよ うになる。このデータは,単分子のDNA がトランジス 渡辺浩之





Fig. 7 T-AFM image of a single molecule DNA transistor.

Fig. 8 Current-voltage curves of the single molecule DNA transistor for various gate biases (= 0, 1, 2, 3, 4, 5 V) measured by T-AFM at room temperature in dry N<sub>2</sub> atmosphere. (Inset shows configuration of electrodes.)



**Fig. 9** T-AFM image (source-drain distance: ~ 10 nm.) (a) and current-voltage curves (b) of the single molecule DNA transistor for source-drain distance ( $d_{\text{source-drain}} = 5$ , 10, 20 nm) at a gate voltage ( $V_G$ ) = 2.0 V.

タとして動作していることを示している。測定は3つの 試料について実施し,ほぼ同様の結果を得た。また,DNA が存在しない場合には,ゲート電圧を印加しても流れる ソースドレイン電流は1pA以下であることも確認して いる。

さらに, DNA とカーボンナノチューブを交差させて, ソースドレイン間の距離を 10 nm 以下まで狭めていっ た場合(Fig.9(a)の AFM 像参照)のソースドレイン 電流電圧特性が Fig.9(b) である。ソースドレイン距離が小さくなるにつれて,電流値にステップが観測され てくることがわかる。これは,DNA トランジスタにお けるクーロンブロッケイド現象と思われるが,ゲート電 圧の特性からは,単純な単一電子トランジスタを構成し ているとは解釈できない<sup>6)</sup>。しかし,10 nm 以下の微小 領域では,DNA のような有機物でも量子効果が現れて くることを示した例であると考えている。

## 6.今後の課題

現在,私たちが開発しているマルチプロープ AFM に は,プローブ間の力学的干渉のようなハードウエア上の 問題もあるが,ユーザーインターフェースの向上も大き な問題である。たとえば,3プローブの場合,各プロー ブに対し,粗動と微動のアクチュエータを組み合わせる と,制御すべき自由度が18もある。すべてをリアルタ イムで制御する必要はないが,制御プログラムを改良し てオペレーション効率を向上させる必要がある。

また,このマルチプローブAFMの主なターゲットは 生体物質なので,空間分解能だけではなく,液中計測や 試料操作等も視野に入れて,今後,開発を進めていく予 定である。さらに,こうしたマルチプローバーがナノメ ートルの精度で稼働できるようになると,ナノメーター サイズの半導体チップを評価できるプローバーとして使 用することも期待できる。特に,直接1次元物質の伝導 状態を測定できるようになることは重要かもしれない。 もし,特定のハミルトニアンがDNA やタンパク質の電 気伝導を記述するのに有効ならば,それを実験的に確か めることも不可能ではない。

昨年, Intel や AMD が, 相次いでゲート幅 20 nm の Si トランジスタを発表した。ゲート幅 20 nm 以下のトラ ンジスタが集積回路として動くには多様なハードルがあ るが, Si プロセスが分子レベルに近づいていることは 事実である。このことは,今後のビジネスシーンを考え た場合,通常の研究領域に魅力的な商品は生まれない, という認識が生まれている証拠である。基礎研究という 枠組みを越えて、ドラスティックな展開がビジネスにも 必要なようだ。もちろん,現在のナノテクノロジーが錬 金術の様相を拭いきれないのも事実である。しかし,錬 金術からは,プルシアンブルーが生まれ,化学という新 しい学術分野が花開いた。化学がなければ,原子分子と いう概念も生まれず,20世紀の物理学は大幅に遅れた だろう。たとえ、ナノテクノロジーが錬金術に終わった としても,科学における現在の閉塞感を打破するような 新しい分野が生まれるトリガーになるかもしれない。私 たちの結果も含めて,ナノメーターオーダーの電気計測 技術による様々な知見は,新しい可能性を生み出すもの と考えている。

また報告する機会が与えられれば,現在進展している いくつかの新しい実験結果を公表したいと希望してい る。この場を借りて,共同研究者である清水正昭博士, 鹿志村洋次氏,真鍋 力博士,穴沢一則博士,下谷 啓 氏,重松大志氏,渡辺美穂女史,岸健太郎博士に感謝を 述べたい。

### 文 献

- G. Binnig, H. Rohrer and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
- K. Endo, Y. Sugawara, S. Mishima, T. Okada and S. Morita: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2592 (1991).
- J. Wiecheres, T. Twomey, D.M. Kolb and R.J. Behm: J. Electroanal. Chem. 248, 451 (1988).
- 4) D.M. Eigler and E.K. Schweizer: Nature 344, 524 (1990).
- 5) H. Watanabe, C. Manabe, T. Shigematsu and M. Shimizu: Appl. Phys. Lett. **78**, 2928 (2001).
- H. Watanabe, C. Manabe, T. Shigematsu, K. Shimotani and M. Shimizu: Appl. Phys. Lett. 79, 2462 (2001).
- R. Martel, R.S. Shea and P. Avouris: J. Phys. Chem. B 103, 7551 (1999).
- S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang and W.A. de Heer: Science 280, 1744 (1998).
- K. Anazawa, K. Shimotani, C. Manabe, H. Watanabe and M. Shimizu: Appl. Phys. Lett. 81, 739 (2002).
- 10) P. Kim and C.M. Lieber: Science 286, 2148 (1999).
- 11) 下谷 啓, 重松大志, 真鍋 力, 渡辺美穂, 清水正 昭:第49回応用物理学関係連合講演会予稿: 29 a-V-10 (2002).
- C.J. Murphy, M.R. Arkin, Y. Jenkins, N.D. Ghatlia, S.H. Bossmann, N.J. Turro and J.K. Barton: Science 262, 1025 (1993).
- 13) F.D. Lewis T. Wu, Y. Zhang, R.L. Lestinger, S.R. Greenfield and M.R. Wasielewski: Science 277, 673 (1997).
- 14) D.N. Beratan, S. Priyadarshy and S.M. Risser: Chem. Biol. 4, 3 (1997).
- 15) C. Wan, T. Fiebig, S.O. Kelly, C.R. Treadway, J.K. Barton and A.H. Zewail: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96, 6014 (1999).
- P.T. Henderson, D. Jones, G. Hampilian, Y. Kan and G. B. Schuster: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96, 8353 (1999).
- 17) G. Taubes: Science 275, 1420 (1997).
- 18) W. Flink and C. Schönenberger: Nature 398, 407 (1999).
- 19) D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries and C. Dekker: Nature **403**, 635 (2000).
- 20) B. Giese: Acc. Chem. Res. 33, 631 (2000).
- 21) A. Yu. Kasumov, M. Kociak, S. Guéron, B. Reulet, V.T. Volkov, D.V. Klinov and H. Bouchiat: Science **291**, 280 (2001).