

## 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 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054006

研究課題名（和文）

カーボンナノチューブを用いた光電子複合デバイスの研究

研究課題名（英文）

Study on carbon nanotube optoelectronics devices

研究代表者

水谷 孝 (MIZUTANI TAKASHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：70273290

研究成果の概要（和文）：電界ドーピング pn 接合素子を作製し、本素子を用いた電子/正孔の同時注入・再結合による発光および光検出を確認した。本素子の FET のドレイン電流変調動作を確認し、光電子複合デバイスの可能性を明らかにした。また CNT 薄膜トランジスタについては、108 素子よりなるリング発振器の作製と動作実証(0.51  $\mu\text{s}/\text{gate}$ )に成功した。集積規模、および動作速度はナノカーボンでは世界のベストデータである。また走査型プローブ顕微鏡を駆使して CNT-FET や CNT-TFT の電気特性評価を行い、CNT 中欠陥の影響、島状チャネルの存在等を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Electroluminescence and photovoltaic effects in the pn junction diodes fabricated by using field-effect doping have been confirmed. The devices showed drain current modulation indicating successful operation of the optoelectronic devices. CNT-TFT integrated circuits consisting of 108 CNT-TFTs fabricated using CNTs grown by PCVD which has the advantage of preferential growth of the CNTs with semiconducting behavior in the FET I-V characteristics have successfully been fabricated with a switching speed of 0.51  $\mu\text{s}/\text{gate}$ . The integration scale and switching speed are the best, to our knowledge, among the nanocarbon devices. The effects of the defects in the CNTs on the transistors and existence of the island structure in the CNT network channel were also clarified using scanning probe microscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	28,200,000	0	28,200,000
2008年度	30,800,000	0	30,800,000
2009年度	47,100,000	0	47,100,000
2010年度	6,100,000	0	6,100,000
2011年度	6,600,000	0	6,600,000
総計	118,800,000	0	118,800,000

研究分野：電子デバイス工学

科研費の分科・細目：特定領域研究「カーボンナノチューブナノエレクトロニクス」

キーワード：CNT、光デバイス、FET、TFT、電界注入、pn 接合、走査型プローブ顕微鏡、環境効果

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)については電子デバイスの研究は申請当時急増していたが、光デバイスの報告例はほとんどなかった。

た。ましてや光電子複合化の報告例はない。申請者は CNT にフラーレンを内包させたいわゆる“ピーポッド”により世界に先駆けて FET 動作させるとともに、両極性伝導を実証

し、ショットキ障壁電界効果トランジスタ (FET)モデルを提案した。本モデルに基づきソース・ドレイン電極に用いる金属の仕事関数の大小によりnチャネル/pチャネル動作を選択できることを実証した。さらにCNT-FETが光検出器として高い可能性をもつことを実証するとともに、顕微分光技術によりFETのCNTチャネルのカイラリティ同定に成功した。これらの成果から、pn接合構造(不純物ドーピングなし)により、FETと受発光素子の機能を併せ持つ、光電子複合デバイスを着想した。

また申請以降に、CNT薄膜トランジスタ(CNT-TFT)研究が世界で活発化し、本素子の研究への要請が高まり本特定領域のテーマとして取り上げることになった。これに対して本計画研究では、半導体的振る舞いを示すCNTを優先的に成長できるプラズマ気相成長(PCVD)技術を保有しており、デバイスプロセス技術と合わせて、高性能なCNT-TFTを作製できる技術蓄積を有していた。

## 2. 研究の目的

本研究は、これまでのCNT-FETに関する研究成果をさらに発展させ、pn接合形成技術、高駆動電流多チャネルCNT-FET作製技術、表面保護膜形成技術等の素子作製技術や、欠陥評価技術、発光・受光特性評価解析技術等の評価解析技術を開発し、これらを総合化することにより、電子デバイスと光デバイスの二つの機能をひとつのデバイスで実証し、光電子複合デバイスの可能性を明らかにすることを目的とする。

さらにPCVD技術を用いてCNT-TFTを作製し、その可能性を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1)光デバイス技術

電子/正孔の同時注入と再結合により発光を実現するためには、pn接合を作製することが必要である。CNTにおいては不純物ドーピングが困難であることから、電界ドーピングによりn型/p型領域を形成する方法を選択する。このためには微細寸法を有するデュアルゲート構造を実現する必要があり、このために電子ビーム微細パターン形成技術を検討する。

またCNTが基板と接すると発光効率が大幅に低下することが懸念される。この対策としてはCNT下部に溝を形成する方法を検討する。

以上の微細構造作製技術を総合化して素子を作製し、発光・光検出の実証およびFET動作実証を行う。

光デバイスの高性能化のためにはCNTの光物性を明らかにすることは重要である。微細直径を有するCNTについては顕微分光技術を用いることによりこの光物性評価を可能と

し、発光強度に大きな影響を与える光吸収断面積、発光効率のカイラリティ依存性、外部環境(雰囲気)の影響を明らかにする。

### (2)カーボンナノチューブ電界効果トランジスタ(CNT-FET)

デバイスの安定動作を実現するためには、素子表面のパシベーションが重要であり、プラズマ気相成長(CVD)、熱CVD、原子層成膜(ALD)等の種々の成膜法を検討し、最適成膜法を明らかにする。

微細直径を有するCNTの電気的評価法としては、従来より実績のある走査型プローブ顕微鏡を取り上げ、これを用いてCNT中の欠陥のFET特性への影響解明、半導体的振る舞いを示すCNTの優先成長の原因解明を行う。

### (3)薄膜トランジスタ技術(CNT-TFT)

H22年度より本特定のテーマとなったCNT-TFTについては、半導体的振る舞いを示すCNTの優先成長が可能なPCVD成長技術を適用して作製する。チャンネル長とON/OFF比との関係、ON電流との関係を明らかにする。

CNT-TFTの電気特性のばらつき評価を行うとともに、本結果に基づき集積回路の設計・作製を行い、本CNT-TFTの可能性を明らかにする。

またCNT-TFTのチャンネルを形成するCNTネットワークの電気特性評価を実績のある走査型プローブ顕微鏡を用いて行い、課題と可能性を明らかにする。

## 4. 研究成果

### (1)光デバイス技術

CNTが基板に接すると発光効率が大きく低下することを明らかにするとともに、その対策として、基板と接しない素子構造・作製技術を検討し、電子ビーム微細パターン形成技術の詳細検討により基本技術を確立した。

発光の基本となる電子/正孔同時注入動作を実現する方法として、デュアルゲートによる電界ドーピング構造を検討し、電子ビームによる微細パターン形成技術の詳細検討により素子作製基本技術を確立した。

本技術を用いて電界ドーピング型pn接合を作製し、pn接合対応した整流特性を実現した。

さらに本素子のバックゲートによるFETドレイン電流変調動作を確認するとともに、本素子用いた電子/正孔同時注入発光計測を行い、半値幅約50mVと比較的狭い良好な発光を確認した。

さらに本素子に光を照射し、300mV程度の開放電圧を確認するとともに、光照射電流の検出に成功した。

これらの結果により、光電子複合デバイスとしての動作を実証した。

高性能な光デバイスを設計・製作するためには光物性を明らかにすることが重要である。まず顕微分光技術を用いた光吸収断面積

測定を行い、 $7.4 \times 10^{-5} \text{nm}^2/\text{C-atom}$  の値を得た。また PL 発光分布からカリラリティ分布を見積もるとともに、発光効率がカイラリティに依存することを明らかにした。

次に、ナノチューブの発光特性と外部環境との関係を調べた。発光エネルギーは外部環境（雰囲気）の誘電率に依存して変化し、この現象は励起子のクーロン引力および電子—電子クーロン斥力の誘電遮蔽効果で説明できることを示した。

(2)カーボンナノチューブ電界効果トランジスタ (CNT-FET)

CNT-FETを初めとするデバイスの安定動作を実現するためには、素子表面のパシベーションが重要であるが、従来広く用いられている、PCVD、熱CVD等ではCNTへの損傷が大きく適用が困難であることを明らかとした。この対策としてALDを検討し、本成膜技術はCNT-FETへの損傷がほとんどなく、また、表面パシベーションによりヒステリシスが低減することを示した。

次に電子デバイスとしての特性を評価するため、走査型プローブ顕微鏡を用いてCNT-FETの電気特性評価を行った。静電気力検出に基づいた電位分布測定（大気中）では、ゲートバイアスストレスに依存した電位像およびその過渡応答を観測し、この現象が $I_D-V_{GS}$ 特性におけるヒステリシスと対応していることを明らかにした。

さらに真空中測定では、ナノチューブあるいは $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板中の欠陥に対応したと思われる電位分布の不均一を観測した。

一方プローブ探針を局所ゲートとする走査型局所ゲート顕微鏡 (SGM) 測定においては、ショットキ障壁トランジスタモデルと合致する、電極端で電流変調が顕著なSGM像を得た。

一方別のデバイスでは、それとは異なり、CNTチャンネル中央部にドット状のSGM像を得た。この結果は、金属ナノチューブチャンネル内に形成された欠陥が電位障壁を形成し、これが探針で変調された結果として説明できることを示した。

プラズマCVDによる半導体的振る舞いを示すCNTの優先成長の原因について、FET特性評価、ラマン散乱、SGM測定を用いて詳細に検討し、金属CNTに導入された欠陥により障壁が形成され、その結果実効的にバンドギャップが開くためであることを明らかにした。

また本素子のドレイン電流の温度依存性から電子および正孔に対する障壁高さが300meV程度であること、従って実効的なバンドの開きは600meV程度であることを明らかにした。

(3)薄膜トランジスタ技術 (CNT-TFT)

H22年度より本特定のテーマとなった

CNT-TFTについては、半導体的振る舞いを示すCNTの優先成長が可能なプラズマCVD成長技術を適用してデバイスを作製した。本技術により、CNT密度がパーコレーションしきい値の3倍と高くチャンネル長が $10\mu\text{m}$ と短いにも関わらず、 $10^5$ の大きなドレイン電流ON/OFF比を実現できた。

本素子の均一性も十分高く（ドレイン電流： $\pm 12\%$ 、しきい値電圧： $\pm 0.5\text{V}$ ）集積回路動作に十分な値であることを示した。

本結果に基づいて中規模集積回路（108個のトランジスタよりなるシフトレジスタ）を作製し、動作実証に成功した。本素子構造・プロセスの技術成熟度が高いことを示している。動作速度は $0.51\mu\text{s}$ と従来報告値よりも二桁高速であり、薄膜トランジスタディスプレイに適用可能なレベルである。集積規模もナノカーボン素子では世界最大である。

CNT薄膜トランジスタの高性能化を実現するためにはCNT-TFTの電気特性を十分に理解することが必要である。これまでに開発を進めてきた走査型プローブ顕微鏡技術を用いてCNT-TFT評価に適用し、高密度にランダム配置したCNTネットワークチャンネルにおいても、サブスレッシュホールド領域では、チャンネルが島状となることを見出すとともに、モンテカルロシミュレーションに基づいた考察により、その原因が、伝導に寄与するCNTの数が減少し、実効的はCNT密度が小さくなるためであることを明らかに示した。またこの島状チャンネルの形成により、サブスレッシュホールド領域ではドレイン電流のばらつきが大きくなることを、実験的、理論的に示した。

## 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32件）

- ① H. Imaeda, S. Ishii, S. Kishimoto, Y. Ohno, and T. Mizutani, "Observation of N-Type Conduction in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Au Contacts in Vacuum", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 02BN06-1-4 (2012), DOI: 10.1143/JJAP.51.02BN06.
- ② Y. Okigawa, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, "Estimation of Height of Barrier Formed in Metallic Carbon Nanotube", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 02BN01-1-4 (2012), DOI: 10.1143/JJAP.51.02BN01.
- ③ Y. Okigawa, S. Kishimoto, Y. Ohno, and T. Mizutani, "Electrical properties of carbon nanotube thin-film transistors fabricated using plasma-enhanced chemical vapor deposition measured by

scanning probe microscopy",  
*Nanotechnol.* **22**, 195202-1-7 (2011),  
DOI:10.1088/0957-4484/22/19/195202.

- ④ T. Mizutani, Y. Okigawa, Y. Ono, S. Kishimoto, and Y. Ohno, "Medium Scale Integrated Circuits Using Carbon Nanotube Thin Film Transistors", *Appl. Phys. Exp.* **3**, 11510-1-3 (2010), DOI: 10.1143/APEX.3.115101.
- ⑤ Y. Ono, S. Kishimoto, Y. Ohno, and T. Mizutani, "Thin film transistors using PECVD-grown carbon nanotubes", *Nanotechnol.* **21**, 205205-1-5 (2010), DOI: 10.1088/0957-4484/21/20/205202.
- ⑥ T. Mizutani, H. Ohnaka, Y. Okigawa, S. Kishimoto, Y. Ohno, "A study of preferential growth of carbon nanotubes with semiconducting behavior grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **106**, 73705-1-5 (2009), DOI: 10.1063/1.3234389.
- ⑦ T. Mizutani, Y. Noshō, Y. Ohno, "Electrical properties of carbon nanotube FETs [invited paper]", *Journal of Physics: Conference Series* **109**, 12002-1-8 (2008), DOI: 10.1088/1742-6596/109/1/012002.
- ⑧ Y. Noshō, Y. Ohno, S. Kishimoto, T. Mizutani, "The effects of chemical doping with F4TCNQ in carbon nanotube field-effect transistors studied by the transmission-line-model technique", *Nanotechnology* **18**, 415202-1-4 (2007), DOI: 10.1088/0957-4484/18/41/415202.
- ⑨ Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, T. Mizutani, "Excitonic transition energies in single-walled carbon nanotubes: Dependence on environmental dielectric constant", *phys. stat. sol. (b)* **244**, 4002-4005 (2007), DOI:10.1002/pssb.200776124.

[学会発表] (計 147 件)

- ① T. Mizutani and S. Kishimoto, "Thin film transistors using PECVD-grown carbon nanotubes", *The International Chemical Congress of Pasific Basin Societies*, 2010.12.19, Honolulu, Hawaii, USA, 1426. [Invited]
- ② T. Mizutani and S. Kishimoto, "THIN FILM TRANSISTORS USING PECVD-GROWN CARBON NANOTUBE NETWORK", *2010 A3 Symposium on Emerging Materials*,

2010.11.08, Chon-ju, Korea, 11-8-8.

[Invited]

- ③ T. Mizutani and T. Takahashi, "Characterization of CNT-FETs by Scanning Probe Microscopy", *217th ECS Meeting*, 2010.04.27, Vancouver, Canada, 1545. [Invited]

[その他]

ホームページ等

<http://qed63.qd.nuqe.nagoya-u.ac.jp/public-j/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水谷 孝 (MIZUTANI TAKASHI)  
名古屋大学・工学研究科・教授  
研究者番号：70273290

### (2) 研究分担者

岸本 茂 (KISHIMOTO SHIGERU)  
名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号：10186215  
大野 雄高 (OHNO YUTAKA)  
名古屋大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：10324451

### (3) 連携研究者なし