

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：32657

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760256

研究課題名(和文) 嫌気環境を利用した n 型 CNTFET の伝導機構解明と大気中 n 型伝導の安定化

研究課題名(英文) Investigation of the conduction mechanism of the n-type CNTFETs by air-free environment and stabilization of their n-type conduction in the air

研究代表者

石井 聡 (ISHII, SATOSHI)

東京電機大学・理工学部・助教

研究者番号：90442730

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000 円、(間接経費) 1,050,000 円

研究成果の概要(和文)：嫌気環境システムを利用して、大気中の Al 電極-CNTFET における n-型特性の不安定性の原因が、Al 電極の酸化ではなく、デバイス表面への酸素吸着であることを示した。また、グラフィティックカーボン電極-CNTFET において、チャンネルCNTの表面に仕事関数の異なる金属被膜を形成することで、両極性デバイスから n-型と p-型のデバイスをそれぞれ作り分けた。さらに、ポリビニルアルコールを利用した CNT ネットワーク転写により、プラスチック基板表面にリング発振器を作製して 1.1 us/gate の遅延時間を実証すると共に、108 個の素子から構成されるフレキシブル CNTTFT 中規模集積回路の動作も実証した。

研究成果の概要(英文)：It was clarified by using the air-free system that the origin of the instability of the n-type properties of the CNTTFTs with Al contacts in air was not due to the oxidation of the Al but due to the oxygen absorption on the device surfaces. The ambipolar CNTFETs with graphitic carbon contacts were changed to the n- and p-type devices by forming the metal overlayers with different work functions on the side surface of the CNT channel. The ring oscillator fabricated on the flexible plastic substrate by the transfer technique of CNT network using poly vinyl alcohol exhibited a delay time of 1.1 us/gate. In addition, the successful operation of the flexible CNTTFT medium-scale integrated circuits with 108 circuit elements was also confirmed.

研究分野：カーボンナノチューブデバイス

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ電界効果型トランジスタ 嫌気環境システム 伝導型制御 金属被膜 フレキシブルCNTTFT集積回路

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、高い電荷移動度や電流密度などの優れた電気特性を有することから、カーボンナノチューブ電界効果型トランジスタ (CNTFET) への応用が積極的に研究されていた。さらに、高い機械的強度も有することから、フレキシブル基板上への論理集積回路の作製など、実用化に向けたプロセス技術の開発も積極的に研究されていた。そこで、CNTFET で論理回路を作製するには、p-型、n-型の両伝導型を有する CNTFET が必要であるが、p-型 CNTFET とは異なり n-型 CNTFET は大気中で短時間に p-型へと変化してしまい、安定な伝導特性を示すものが作製できていなかった。原因として CNT-金属電極界面に吸着した大気中の有機分子が界面ダイポールを形成してエネルギーバンドを変調することが示唆されていたが、真空中の吸着分子がない状態でも CNTFET の伝導型は変化してしまっていた。そのため、CNTFET の回路応用のためには大気による伝導特性変調メカニズムの解明が必要不可欠であった。加えて、p-型と n-型 CNTFET を作り分けて論理回路を構成し、フレキシブル CNTFET 集積回路の開発へと発展させることが求められていた。

### 2. 研究の目的

以上の研究背景を踏まえ、本研究では以下の3項目を目的に研究を遂行した。

- (1) CNTFET における大気の影響調査
- (2) Ti および Pd 金属被膜による CNTFET の伝導型制御
- (3) フレキシブル CNT 薄膜トランジスタ (CNTTFT) 集積回路の作製

### 3. 研究の方法

#### (1) CNTFET における大気の影響

嫌気環境システムを利用し、バックゲート型の Al 電極-CNTFET を完全な嫌気下で作製した。大気やリソグラフィプロセスによるデバイス表面への吸着分子の影響を排除するため、Al 電極は、酸素濃度を 0.5 ppm 以下、水分濃度を 0.029 ppm 以下に制御したグローブボックス (GB) 内の嫌気環境下において、メタルマスクを通した EB 蒸着により形成した。そして、デバイスの電気特性をドレイン電流-ゲート電圧 ( $I_D$ - $V_{GS}$ ) 特性を測定することで評価した。 $I_D$ - $V_{GS}$  特性は、始めに作製後のデバイスを GB 中で測定し、次に大気中に暴露してから 25 時間後に大気中で測定した。続いて、デバイスを  $1 \times 10^{-1}$  Pa で 10 分間真空引きした後に GB 中で測定した後、最後に  $1 \times 10^{-5}$  Pa、 $220^\circ\text{C}$  で 5 時間真空中アニールしてから GB 中で測定した。

#### (2) Ti および Pd 金属被膜による CNTFET の伝導型制御

図 1 に示すようなグラフィティックカーボン (GC) を電極に使用したバックゲート型構造の GC 電極-CNTFET を作製した。電極金属による伝導型への影響を排除するため、仕事関数が CNT のエネルギーギャップのほぼ中央に位置する GC を電極に使用した。GC 電極は、CNT の両端にアモルファスカーボン/Ni/Au の 3 層膜を形成後、 $1 \times 10^{-6}$  Pa の真空中で  $800^\circ\text{C}$ 、15 分間アニールすることでアモルファスカーボンをグラファイト化して形成した。また、金属被膜は、仕事関数がそれぞれ CNT と比較して小さな Ti ( $\phi=4.4$  eV) と大きな Pd ( $\phi=5.1$  eV) を用いて、CNT チャンネルの側面に蒸着形成した。そして、作製後のデバイスにおいて、図 2 の回路図に示すように  $I_D$  と金属被膜を流れる電流 ( $I_{OL}$ ) を比較することで、チャンネル電流の経路を調査した。また、伝導型を  $I_D$ - $V_{GS}$  測定により評価した。

#### (3) フレキシブル CNTTFT 集積回路の作製

プラズマ励起化学気相成長法 (PECVD) により  $\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$  基板表面に成長させた CNT ネットワークの上にポリビニルアルコール (PVA) を塗布し、CNT ネットワーク/PVA 複合膜を形成した。剥がした複合膜をあらかじめゲート絶縁膜と配線を形成しておいたポリエチレンナフサレート (PEN) 基板の上に載せ、 $50^\circ\text{C}$  の水で PVA を溶解させることで CNT ネットワークを PEN 基板表面に転写した。転写後に電極を形成し、酸素プラズマエッチングで素子間分離を行うことで図 3 のようなフレキシブル CNTTFT 回路を作製した。回路はインバータに加えて、11 段と 53 段リング発振器を作製し、動作特性を評価した。

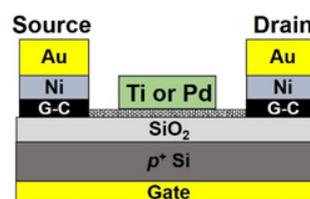


図 1 金属被膜を有する GC 電極-CNTFET

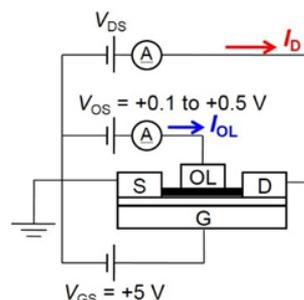


図 2 ドレイン電流 ( $I_D$ ) と金属被膜を流れる電流 ( $I_{OL}$ )

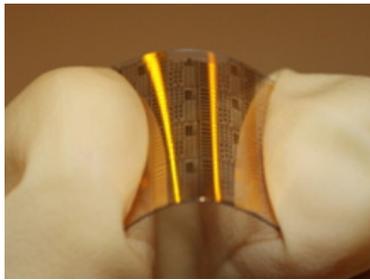


図3 作製したフレキシブル CNTFET 集積回路

#### 4. 研究成果

##### (1) CNTFETにおける大気の影響

嫌気環境システムで作製した Al-CNTFET を GB 中で測定すると n-型を示したことから (図 4 (a))、デバイス固有の伝導型は Al 電極の仕事関数を反映していることを確認できた。続いて、デバイスを大気中に暴露すると p-型に変化した (図 4 (b))、真空引きしてから大気中に曝さずに GB 内で測定すると n-型が回復した (図 4 (c))。さらに、真空中ベークしてから GB 中で測定すると、n-型は若干強まった (図 4 (d))。デバイスを大気中に暴露した際、Al 電極の表面には自然酸化膜が形成されるが、これは真空引きや真空中アニールでは還元されないことから、真空引きで観測された n-型の回復は、大気によるデバイスの p-型化の原因が、Al 電極の酸化ではないことを示している。つまり、大気中の Al-CNTFET の不安定性は、デバイス表面の酸素吸着が原因であること示せた。なお、Al 電極の酸化がデバイスの p-型化に影響しない

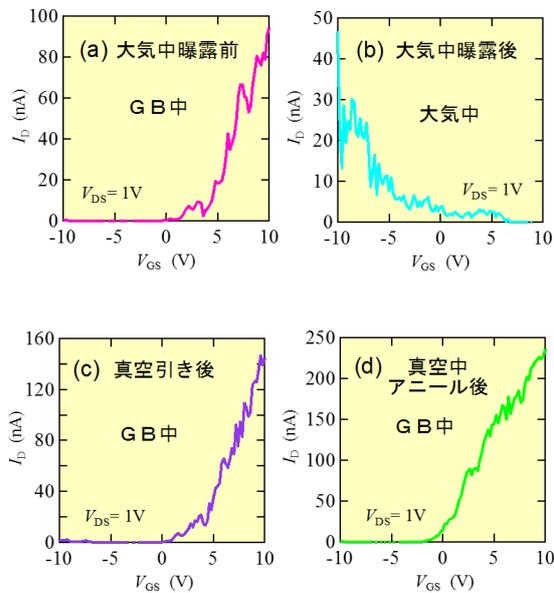


図4 Al 電極-CNTFET の  $I_D$ - $V_{GS}$  特性. (a) 作製後、GB 中で測定、(b) 大気中暴露後、大気中測定、(c) 真空引き後、GB 中で測定、(d) 真空中アニール後、GB 中で測定。

のは、Al 電極の厚さが 50 nm と自然酸化膜の厚さ (約 4 nm) と比較して厚いためであると考えられる。

##### (2) Ti および Pd 金属被膜による CNTFET の伝導型制御

図 5 に示すように、GC 電極-CNTFET は、GC の仕事関数を反映した両極性伝導を示していた。これに対して、図 6 のように Ti 被膜を CNT チャネル側面に形成することで n-型の、また Pd 被膜を形成することで p-型のデバイスを作製することができた。また、図 7 のように、各ソース-金属被膜間電圧 ( $V_{0L}$ ) において、 $I_D$  と  $I_{0L}$  がほぼ同じであったことから、チャネル電流は金属被膜へと流れ込むことを確認した。つまり、チャネル電流は図 8 のように金属被膜の端から吸い上げられて金属被膜を流れ、反対側の端から CNT へと戻るエッジ伝導をしていると考えられた。そのため、図 9 のエネルギーバンドのように、ソース電極側にある CNT/金属被膜界面に形成さ

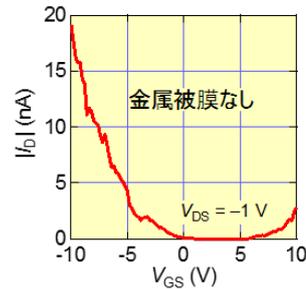


図5 金属被膜を形成していない GC 電極-CNTFET の  $I_D$ - $V_{GS}$  特性

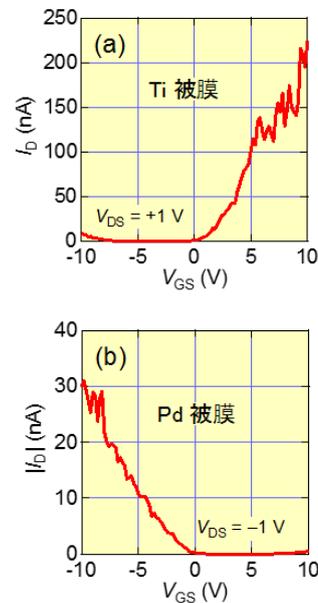


図6 (a) Ti 被膜および (b) Pd 被膜を形成した GC 電極-CNTFET の  $I_D$ - $V_{GS}$  特性

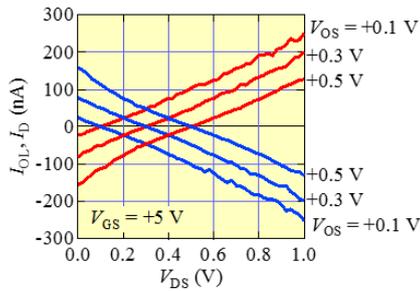


図 7  $I_{OL}-V_{DS}$  特性および  $I_D-V_{DS}$  特性

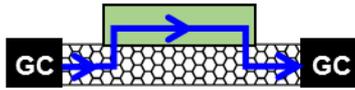


図 8 デバイスにおける電流経路

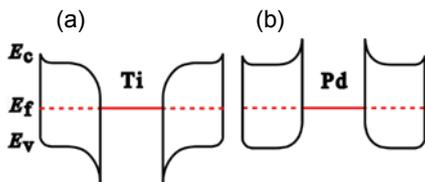


図 9 (a)Ti と (b)Pd 被膜を有する CNTFET のエネルギーバンド

れたショットキ障壁が、デバイスの OFF 状態においてドレイン電極からの逆極性電荷の注入を防ぎ、逆電流を抑制することで伝導型の制御を説明できた。

(3) フレキシブル CNTTFT 集積回路の作製  
PVA を利用した CNT ネットワークの転写技術により、フレキシブル CNTTFT 集積回路を作製することができた (図 3)。そして、図 10 に示すように、チャンネル長が  $10 \mu\text{m}$  の 11

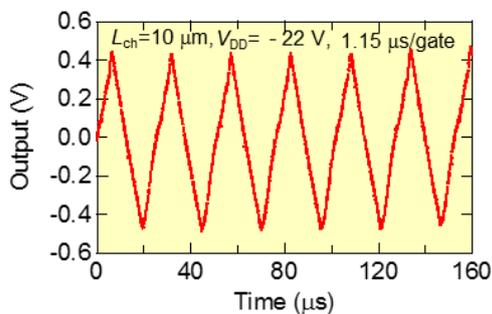


図 10 11 段リング発振器の出力波形

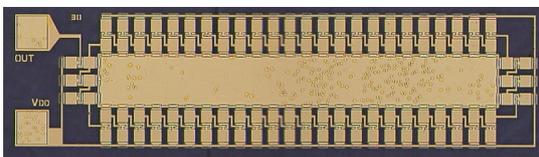


図 11 PEN 基板表面に作製した 53 段リング発振器

段リング発振器において、転写もしくは印刷法による転写 CNT ネットワークを使用したフレキシブル CNTTFT 集積回路としては最も短い、 $1.1 \mu\text{s}/\text{gate}$  の遅延時間を観測した。また、図 11 のように 108 個の素子から構成される 53 段リング発振器を作製し、動作させることもできた。したがって、本研究で開発した PVA による CNT ネットワークの転写技術が、中規模集積回路をはじめとする CNT フレキシブルエレクトロニクスに応用可能であることを実証できた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Satoshi Ishii, Mamoru Nishu, Shigeru Kishimoto, Takashi Mizutani, Fabrication of Thin-Film Transistor Integrated Circuits on Flexible Substrate by Transfer Technique of Carbon Nanotube Network Using Poly(vinyl alcohol), Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 52, 2013, pp. 108001-1~3.  
DOI:10.7567//JJAP.52.108001
- ② 石井 聡, 岸本 茂, 大野 雄高, 水谷 孝, カーボンナノチューブ電界効果型トランジスタの金属電極における大気の影響, まてりあ, 査読有, 第 52 巻, 第 6 号, 2013, pp. 266~272,  
DOI:10.2320/material.52.266
- ③ Satoshi Ishii, Masato Tamaoki, Shigeru Kishimoto, Takashi Mizutani, Conduction-Type Control of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors by Ti and Pd Overlayer, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 52, 2013, pp. 035203-1~4.  
DOI:10.7567//JJAP.52.035203

[学会発表] (計 4 件)

- ① Satoshi Ishii, Medium Scale Integrated Circuit Fabricated by Transfer Technique of Carbon Nanotube Network onto Flexible Substrate, The 40<sup>th</sup> International Symposium on Compound Semiconductors, May 22, 2013, Kebe Convention Center, Kobe, Japan
- ② Satoshi Ishii, Conduction-Type Control of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors by Pd and Ti Overlayer Doping, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, September 26, 2012, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan

- ③ 石井 聡, Pd, Ti 被膜ドーピングによる CNTFET の伝導型制御, 第 73 回 応用物理学学会学術講演会, 9 月 13 日, 2012 年, 愛媛大学・松山大学, 愛媛県
- ④ 石井 聡, Conduction-Type Control of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors by Pd and Ti Overlayer, 第 43 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 9 月 6 日, 2012 年, 東北大学百周年記念会館 川内萩ホール, 宮城県

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 電界効果トランジスタ

発明者: 水谷 孝, 石井 聡

権利者: 名古屋大学

種類: 特許

番号: 特許願 2012-285029 号

出願年月日: 24 年 1 2 月 2 7 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://phys.ru.dendai.ac.jp/~ishii/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 聡 (ISHII, Satoshi)

東京電機大学・理工学部・助教

研究者番号: 90442730