

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860018

研究課題名(和文)極めて柔軟で透明な高性能カーボンナノチューブデバイスの開発

研究課題名(英文)Development of extremely flexible and transparent carbon nanotube devices

研究代表者

相川 慎也(AIKAWA, SHINYA)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・ポスドク研究員

研究者番号：40637899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブトランジスタ(CNT-FET)は、一般にp型伝導を示すが、ポリマー塗布により単極性のn型伝導や両極性伝導に変換されることが知られている。本研究では、ポリビニルアルコール(PVA)塗布による伝導型変換を行った。PVA膜の容量-電圧特性の結果、PVA個体中には高密度のバルク正電荷が含まれることが分かった。これによりCNT/PVA界面にキャリアが誘起されるため、CNTチャンネルに負電荷が蓄積され伝導型変換が生じたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：A carbon-nanotube field-effect transistor (CNT-FET) generally shows p-type conduction, however, it can be converted to ambipolar or unipolar n-type behavior by polymer coating even under an ambient condition. In this study, carrier-type conversion of CNT-FETs using a water-soluble poly-vinyl alcohol (PVA) was demonstrated. Based on the capacitance-voltage characteristics, it is found that the PVA film has positive charges in high density. The conversion is possibly due to the existence of the induced charges, which was formed at the CNT/PVA interfaces by the polymer coating.

研究分野：薄膜エレクトロニクス

科研費の分科・細目：工学・熱工学

キーワード：カーボンナノチューブ フレキシブルエレクトロニクス ポリマー絶縁膜

## 1. 研究開始当初の背景

炭素の  $sp^2$  結合に由来する柔軟な単層カーボンナノチューブ (CNT) や有機材料などを半導体チャネルに用いるフレキシブルトランジスタが近年注目され、次世代電子デバイスの実現に向けて、世界的に広く研究が行われている。特に、単層 CNT は有機半導体と比較して高いキャリア移動度を示すことから、高性能フレキシブルトランジスタの実現が期待されている。しかしながら、既報のデバイスは、 $100\mu\text{m}$  以上の厚いプラスチック基板の上に脆い酸化絶縁膜と不透明な金属電極を堆積させているため、柔軟性・透明性の両面で限界があった。

これまでに行ってきた研究では、単層 CNT の優れた機械的柔軟性および電気伝導性を活用するために、電極およびチャネルを単層 CNT で構成し、薄いプラスチック基板およびポリマー絶縁膜を採用することで柔軟で透明な CNT 電界効果トランジスタ (FET) を実現してきた。作製したデバイスは、容易に形状変化が可能であるとともに、機械的ストレスを印加前後での FET 特性の劣化が見られなかった。一方で、これまでの進展から新たに明確になった下記 2 つの課題を解決する必要があると感じていた。

(1) ポリマーによる伝導特性変換メカニズムの解明：ポリマー溶液塗布前の CNT-FET の特性は、単極性の p 型伝導であったのに対し、塗布後は両極性伝導を示した。また、これにともなって、しきい値電圧のシフトも生じた。

(2) リーク電流の低下と低電圧駆動：これまで扱ってきたポリマーは、絶縁特性が十分でなかったため、デバイスのオフ電流が高かった。リーク電流を抑制し、十分なオンオフ比を得るために絶縁膜を厚くしたが、そのために高い駆動電圧 (約 10 V) が必要であった。

## 2. 研究の目的

このような状況を踏まえ、さらなる研究の発展のためにまずはポリマー塗布による伝導特性変換メカニズムの解明が不可欠と考え、本研究課題では、これを中心として関連する 2 つの項目を検討することに取り組んだ。1 つは、ポリマー絶縁膜の容量-電圧特性評価であり、絶縁膜中の電荷密度の評価に必要である。伝導変換メカニズムが何に起因しているのかを明らかにするのに役立つことが期待される。他方は、ポリマーとの相互作用を活用した CNT-FET の特性制御である。変換メカニズムの要因が明らかになれば、これを活用した特性制御が期待できるためである。

また、フレキシブルデバイスを実現するための材料は本当に炭素系半導体のみに限定されるのかを検討するため、一般に脆い材料として知られる酸化物半導体を用いて薄膜トランジスタを作製した。

## 3. 研究の方法

目的達成のため、調整したポリマー溶液を CNT-FET のチャネル領域に滴下し前後のトランジスタ特性を比較する実験、およびそのポリマー溶液を用いてキャパシタ構造を作製し特性評価を行う実験の 2 種類を実施した。

(1) ポリマー溶液の調製：蒸留水に対し 10 重量%の濃度でポリビニルアルコール (PVA) 粉末を入れ、攪拌しながら溶解した。その後、超音波洗浄器にて脱気を行った。

(2) CNT-FET：熱酸化膜 (600 nm) 付き p 型 Si ウェハを基板として用いた。一般的な表面クリーニングの後に単層 CNT 成長触媒をパターン堆積し、電極部およびチャネル部を有する CNT-FET のパターン合成を行った。

前述のポリマー溶液をチャネル部分に滴下し、前後の特性評価を行った。測定は、室温・大気雰囲気下で半導体パラメータアナライザ (アジレント 4156C) を用いて実施した。

(3) ポリマーキャパシタ：熱酸化膜 (250 nm) 付き p 型 Si ウェハを基板として用いた。本研究では Si 基板のキャリア密度が重要な比較となることから、抵抗率が、 $0.5\sim 0.6\ \Omega\cdot\text{cm}$  にあるものを用いた。前述と同様に、表面クリーニングを施した後で、PVA 溶液をスピニングコートし、ホットプレート上 10 分間  $65^\circ\text{C}$  で乾燥させた。次に、ステンシルシャドウマスクを介してポリマー上に厚さ 50nm の Au 電極を真空蒸着により堆積させた。ポリマーフィルムの厚さは、触針型段差計を用いて測定した。容量-電圧 (C-V) 測定は、大気中・室温条件下の元、精密 LCR メータ (アジレント E4980A) を用いて行った。比較サンプルとして、ポリマー膜なしのキャパシタも作製し、同様の手法により評価した。

## 4. 研究成果

(1) PVA 塗布による CNT-FET の伝導型変換：図 1 に PVA 塗布前後の CNT-FET の伝導特性を示す。黒は、塗布前の特性であり、赤は塗布後のものである。この特性変換の原因を検討するため、PVA 膜厚を変化させたキャパシタを作製し、結果を解析したところ、PVA 中には正のバルク電荷が高密度に存在することがわかった。これは、PVA を塗布した際に PVA/SiO<sub>2</sub> 界面に誘起される界面電荷密度に匹敵するものであった。このバルク電荷の存在と PVA を塗布したことにより PVA/SiO<sub>2</sub> 界面に誘起される正の界面電荷 ( $Q_{\text{PVA}}$ ) のため、CNT チャネルには負の電荷が蓄積される。したがって、図 2 に示すように、PVA 塗布後は正のゲート電圧印加で電子による電流が観測される。

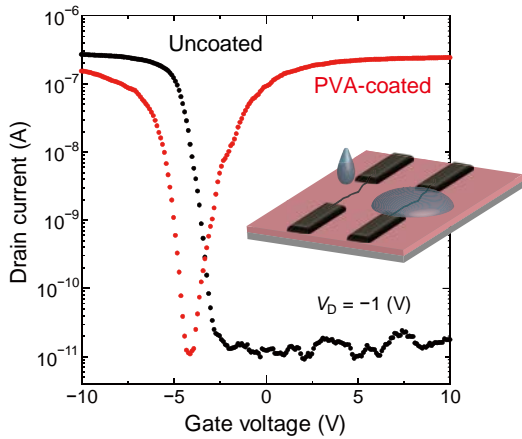


図1 PVA 塗布前後の CNT-FET の特性

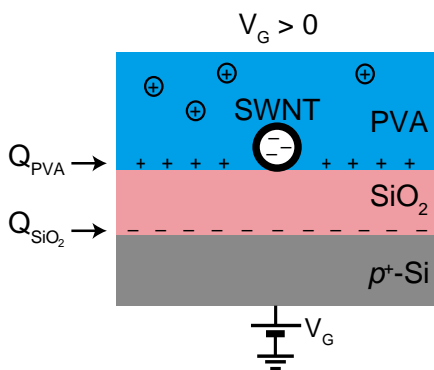


図2 正のゲート電圧印加時のモデル図

(2) PVA ベースのポリマーを用いた室温・大気中での単極性 n 型伝導の実現：上記の考察をより確実にするため、PVA 中にイオンを導入して意図的に正電荷密度を高めた場合に、さらなる伝導変換が観測されるかを確かめた。具体的には、ホール電流が抑制された単極性 n 型伝導の測定を期待した。PVA 中の正電荷密度を高めるために、PVA 中にアンモニア水を混入させたポリマー (PVA:NH<sub>3</sub>) を用いた。図3は、PVA:NH<sub>3</sub>を塗布する前後の CNT-FET 特性である。塗布後は、塗布前に見られた負のゲート電圧印加でのキャリア伝導が観測されず、正ゲート印加領域での電流のみが生じた。これは、ホール電流が抑制されたことを示す結果である。

一般に、単層 CNT とアンモニアなどのような電子供与性分子の間では電荷交換が生じ、これが CNT-FET に n 型伝導を発現させる原因だと理解されている。しかしながら、単層 CNT 表面は疎水性であるため、PVA 中のアンモニア分子は CNT 表面に到達できない (PVA は水溶性ポリマー)。したがって、電荷交換は生じない。その証拠に、PVA:NH<sub>3</sub> ポリマーに埋め込まれた単層 CNT からは、電荷交換時に生じる Raman スペクトルの G バンドピークシフトが観測されなかった (図4)。

以上のことから、PVA 塗布による CNT-FET

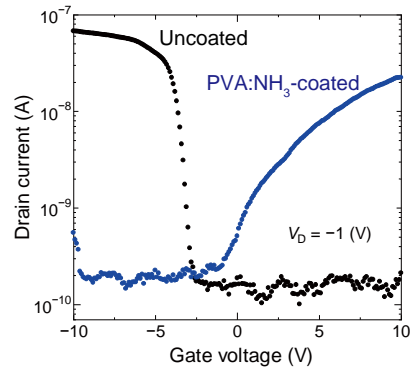


図3 PVA 中にアンモニア水を混入させたポリマー (PVA:NH<sub>3</sub>) を塗布した場合の CNT-FET の特性 (黒：塗布前、青：塗布後)

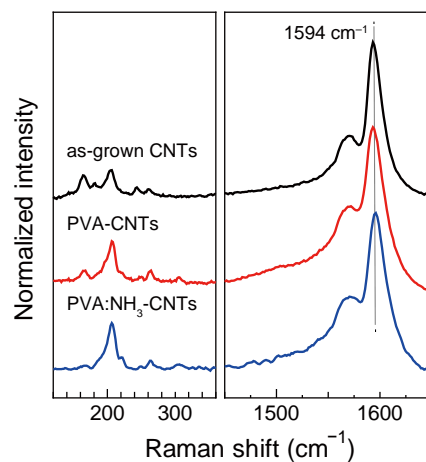


図4 ポリマー中に埋め込まれた単層 CNT 膜の Raman スペクトル

の伝導変換は電荷交換由来ではなく、PVA 中に誘起された正電荷によって CNT チャンネル内に負電荷が蓄積されるために生ずる現象であることがわかった。

最後に、酸化物半導体を用いて実施した検討結果について説明する。本研究課題の導入として、炭素系以外の半導体材料は機械的柔軟性に乏しく、フレキシブルデバイスの構成材料として適さないという考えが根本にあった。しかしながら、実験を進めていく中で、それを証明する客観的なデータがほとんど存在しないことに気付いた。そこでまず、フレキシブル=炭素系材料という固定観念を疑うため、脆い材料として知られる酸化物半導体を用いて薄膜トランジスタを作製するところから始めた。実際には、まだ酸化物半導体の機械的柔軟性を評価するには至っていないが、この実験の初期の段階で、学術的にも産業応用上にも非常に重要な現象を見出し、一時的に酸化物半導体関連の実験に注力した。その結果、短期間で多くの成果が生まれ、学術論文と産業財産権の出願につながった。酸化物半導体の研究では、本研究課題名に記載のカ

ーボンナノチューブを用いていないが、アイデアの発端にはカーボンナノチューブの知見に基づいたバックグラウンドがあり、それを推し進める科研費の補助金助成がなければ酸化半導体の成果も創発されなかった。カーボンナノチューブを扱う当初の目的をほぼ達成しつつも、課題名に記載したものと異なる材料を用いて予想もしなかった成果を出すことができた。扱ったことのなかった材料を先入観を持たずに評価できる環境があったこと、そして科研費助成事業によるバックアップがあったことが大きかったと考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① M. Yamamoto, S. T. Wang, M. Ni, Y.-F. Lin, S.-L. Li, S. Aikawa, W.-B. Jian, K. Ueno, K. Wakabayashi, K. Tsukagoshi: Strong Enhancement of Raman Scattering from a Bulk-Inactive Vibrational Mode in Few-Layer MoTe<sub>2</sub>, ACS Nano vol.8, pp. 3895-3903 (2014), 査読有. DOI:10.1021/nn5007607
- ② T. Kizu, S. Aikawa, N. Mitoma, M. Shimizu, X. Gao, M.-F. Lin, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Low-temperature processable amorphous In-W-O thin-film transistors with high mobility and stability, Appl. Phys. Lett. vol.104, p.152103 (2014), 査読有. DOI: 10.1063/1.4871511
- ③ N. Mitoma, S. Aikawa, X. Gao, T. Kizu, M. Shimizu, M.-F. Lin, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Stable amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based thin-film transistors by incorporating SiO<sub>2</sub> to suppress oxygen vacancies, Appl. Phys. Lett. vol.104, p.102103 (2014), 査読有. DOI: 10.1063/1.4868303
- ④ S. Aikawa, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Effects of dopants in InO<sub>x</sub>-based amorphous oxide semiconductors for thin-film transistor applications, Appl. Phys. Lett. vol.103, p.172105 (2013), 査読有. DOI: 10.1063/1.4822175
- ⑤ T. Inoue, D. Hasegawa, S. Badar, S. Aikawa, S. Chiashi, S. Maruyama: Effect of Gas Pressure on the Density of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes Grown on Quartz Substrates, J. Phys. Chem. C vol.117, pp.11804-11810 (2013), 査読有. DOI: 10.1021/jp401681e
- ⑥ S. Aikawa, P. Darmawan, K. Yanagisawa, T. Nabatame, Y. Abe, K. Tsukagoshi: Thin-film transistors fabricated by low-temperature process based on Ga- and Zn-free amorphous oxide semiconductor, Appl. Phys. Lett. vol.102, p.102101 (2013), 査読有. DOI: 10.1063/1.4794903
- ⑦ T. Kizu, S. Aikawa, K. Takekoshi, E. Nishikawa: Effect of Inrush Current on Carbon Nanotube Synthesis from Xylene by the Liquid-Phase Pulsed Arc Method Using Copper Electrodes, e-J. Surf. Sci. Nanotech. vol.11, pp.8-12 (2013), 査読有. DOI: 10.1380/ejssnt.2013.8
- ⑧ K. Takekoshi, T. Kizu, S. Aikawa, M. Kanda, E. Nishikawa: Influence of Pulse Condition in the Synthesis of Carbon Nanotubes Containing Tungsten by Arc Discharge in Water, Jpn. J. Appl. Phys. vol.51, p.125102 (2012), 査読有. DOI: 10.1143/JJAP.51.125102
- ⑨ S. Harish, K. Ishikawa, E. Einarsson, S. Aikawa, T. Inoue, P. Zhao, M. Watanabe, S. Chiashi, J. Shiomi, S. Maruyama: Temperature dependent thermal conductivity increase of aqueous nanofluid with single walled carbon nanotube inclusions, Mater. Express 2, 213-223 (2012), 査読有. DOI: 10.1166/mex.2012.1074

[学会発表] (計 9 件)

- ① 栗島 一徳, 生田目 俊秀, 清水 麻希, 相川 慎也, 塚越 一仁, 大井 暁彦, 知京 豊裕, 小椋 厚志: PE-ALD 法で作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜を用いた IGZO-TFT の電気特性, 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 (青山学院大学, 神奈川), 2014 年 3 月 19 日.
- ② 栗島 一徳, 生田目 俊秀, 清水 麻希, 相川 慎也, 塚越 一仁, 大井 暁彦, 知京 豊裕, 小椋 厚志: PE-ALD 法で作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜を用いた IGZO-TFT の電気特性の変化, 第 19 回 ゲートスタック研究会 (ニューウェルシティ湯河原, 静岡), 2014 年 1 月 24 日.
- ③ S. J. Kim, T. Thurakitserree, S. Aikawa, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama: Transport characteristics for nitrogen-doped horizontally aligned single-walled carbon nanotubes, 4th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Energy and Electronics (Jeju Island, Korea), 2013 年 11 月 10-14 日.
- ④ S. J. Kim, T. Thurakitserree, S. Aikawa, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama: Highly Stable n-Doped Graphene Field-Effect Transistors via Polyvinyl Alcohol Films, 5th International Conferences on Recent Progress in Graphene Research (Tokyo,

- Japan), 2013年9月12日.
- ⑤ K. Cui, S. Omiya, P. Zhao, T. Thurakitserree, S. Aikawa, S. Chiashi, S. Maruyama: Single-walled Carbon Nanotube/Silicon Heterojunction Photovoltaic Cell, 2012 MRS Fall Meeting (Boston, Massachusetts, USA), 2012年11月29日.
- ⑥ S. J. Kim, S. Aikawa, P. Zhao, B. Hou, E. Einarsson, S. Chiashi, S. Maruyama: Fabrication of Flexible Graphene Field-Effect Transistors with Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, 2012 MRS Fall Meeting (Boston, Massachusetts, USA), 2012年11月29日.
- ⑦ S. Aikawa, T. Inoue, E. Einarsson, S. Chiashi, S. Maruyama: Influence of Polymer Coating on Device Properties of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (Kyoto, Japan), 2012年9月26日.
- ⑧ K. Cui, S. Omiya, P. Zhao, T. Thurakitserree, T. Inoue, S. Aikawa, S. Chiashi, S. Maruyama: Optimization of Single-Walled Carbon Nanotube/Silicon Heterojunction Solar Cells, 2012年秋季第73回応用物理学学会学術講演会(愛媛大学・松山大学, 愛媛), 2012年9月12日.
- ⑨ 竹腰 健太郎, 木津 たきお, 相川 慎也, 西川 英一: 水中アーク放電を用いた金属内包カーボンナノチューブ合成における陰極金属の沸点の影響, 2012年秋季第73回応用物理学学会学術講演会(愛媛大学・松山大学, 愛媛), 2012年9月11日.

〔図書〕 (計 1件)

- ① 相川 慎也, 塚越 一仁, 丸山 茂夫: 超フレキシブルで透明なカーボンナノチューブトランジスタ 0 plus E vol.35, pp.350-355 (2013), アドコム・メディア株式会社.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 15件)

- ①  
名称: 有機EL素子及びその製造方法  
発明者: 生田目 俊秀, 塚越 一仁, 相川 慎也  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2014/059190  
出願年月日: 2014年3月28日  
国内外の別: 外国
- ②  
名称: 薄膜トランジスタ, 薄膜トランジスタの製造方法および半導体装置

- 発明者: 生田目 俊秀, 相川 慎也, 木津 たきお, 清水 麻希, 三苫 伸彦, 塚越 一仁  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-016635  
出願年月日: 2014年1月31日  
国内外の別: 国内
- ③  
名称: 薄膜トランジスタおよびその製造方法  
発明者: 相川 慎也, 塚越 一仁, 木津 たきお, 清水 麻希, 三苫 伸彦, 生田目 俊秀  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-016634  
出願年月日: 2014年1月31日  
国内外の別: 国内
- ④  
名称: 固定電荷を内部に誘起したゲート絶縁膜  
発明者: 生田目 俊秀, 相川 慎也, 木津 たきお, 清水 麻希, 三苫 伸彦, 塚越 一仁  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-016633  
出願年月日: 2014年1月31日  
国内外の別: 国内
- ⑤  
名称: 薄膜トランジスタの構造, 薄膜トランジスタの製造方法および半導体装置  
発明者: 生田目 俊秀, 相川 慎也, 木津 たきお, 清水 麻希, 三苫 伸彦, 塚越 一仁  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-016632  
出願年月日: 2014年1月31日  
国内外の別: 国内
- ⑥  
名称: 酸化物半導体およびその製法  
発明者: 相川 慎也, 塚越 一仁, 木津 たきお, 清水 麻希, 三苫 伸彦, 生田目 俊秀  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-016631  
出願年月日: 2014年1月31日  
国内外の別: 国内
- ⑦  
名称: 薄膜トランジスタおよびその製造方法  
発明者: 塚越 一仁, 相川 慎也, 木津 たきお, 清水 麻希, 三苫 伸彦, 生田目 俊秀  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-016273  
出願年月日: 2014年1月31日  
国内外の別: 国内
- ⑧  
名称: 酸化物薄膜トランジスタおよびその製造方法  
発明者: 塚越 一仁, 相川 慎也, 木津 たきお, 清水 麻希, 三苫 伸彦, 生田目 俊秀  
権利者: 同上

種類：特許  
番号：特願 2014-016630  
出願年月日：2014年1月31日  
国内外の別：国内

⑨

名称：薄膜トランジスタおよびその製造方法  
発明者：生田目 俊秀，塚越 一仁，相川 慎也  
権利者：同上

種類：特許  
番号：特願 2014-016266  
出願年月日：2014年1月31日  
国内外の別：国内

⑩

名称：薄膜トランジスタおよびその製造方法  
発明者：生田目 俊秀，塚越 一仁，相川 慎也，  
知京 豊裕  
権利者：同上

種類：特許  
番号：特願 2013-139425  
出願年月日：2013年7月3日  
国内外の別：国内

⑪

名称：薄膜トランジスタ，薄膜トランジスタ  
の製造方法および半導体装置  
発明者：塚越 一仁，ピーター ダルマワン，  
相川 慎也，生田目 俊秀，柳沢 佳一

権利者：同上  
種類：特許  
番号：PCT/JP2013/066384  
出願年月日：2013年6月13日  
国内外の別：外国

⑫

名称：薄膜トランジスタおよびその製造方法  
発明者：生田目 俊秀，塚越 一仁，相川 慎也  
権利者：同上

種類：特許  
番号：特願 2013-099284  
出願年月日：2013年5月9日  
国内外の別：国内

⑬

名称：有機EL素子及びその製造方法  
発明者：生田目 俊秀，塚越 一仁，相川 慎也  
権利者：同上

種類：特許  
番号：特願 2013-068164  
出願年月日：2013年3月28日  
国内外の別：国内

⑭

名称：有機EL素子及びその製造方法  
発明者：生田目 俊秀，塚越 一仁，相川 慎也  
権利者：同上

種類：特許  
番号：特願 2013-067801  
出願年月日：2013年3月28日  
国内外の別：国内

⑮

名称：有機EL素子  
発明者：生田目 俊秀，塚越 一仁，相川 慎也  
権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-067782  
出願年月日：2013年3月28日  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等  
[http://www.nims.go.jp/pi-ele\\_g/member/ai  
kawa.html](http://www.nims.go.jp/pi-ele_g/member/ai<br/>kawa.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

相川 慎也 (AIKAWA, SHINYA)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナ  
ノアーキテクトニクス研究拠点・NIMS ポス  
ドク研究員

研究者番号：40637899