

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510177

研究課題名(和文) 大気圧PCVD成長ナノチューブを用いたフレキシブルTFTの作製とMSIの動作実証

研究課題名(英文) Fabrication of the flexible TFT using the atmospheric pressure PCVD growth nanotube and demonstration of MSI .

研究代表者

岸本 茂 (Kishimoto, Shigeru)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10186215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧プラズマCVD装置を開発して、大気圧中で成長したカーボンナノチューブが薄膜トランジスタとして動作することを始めて明らかにした。この装置はカーボンナノチューブを大面積に成膜できることを電気特性から示した。また、ポリビニルアルコールを用いた簡便な転写法でプラスチック基板上にフレキシブル集積回路を作製して遅延時間1.1 μ secのリング発振動作を実証した。

研究成果の概要(英文)：I developed atmospheric pressure plasma enhanced CVD system, the carbon nanotubes grown by atmospheric pressure has been demonstrated that operating as a thin film transistor. The system shown from electrical characteristics to be able to depositing CNT in large area. By producing a flexible integrated circuit on a plastic substrate in a simple transfer method using polyvinyl alcohol, and to demonstrate the operation of the ring oscillator delay time 1.1 μ sec.

研究分野：電子工学

キーワード：カーボンナノチューブ 薄膜トランジスタ 大気圧プラズマ フレキシブルデバイス

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) はフレキシブル薄膜トランジスタ (TFT) への期待も高まっており、電気伝導特性、伸縮性、素材の安定性などから、高いパフォーマンスが示されている。しかし、実用化に向けては、低コスト成長技術の開発が必要不可欠である。またデバイス作製技術については、n型伝導トランジスタの開発やプラスチックなどのフレキシブルな基板への転写技術やゲート絶縁膜形成技術などの課題を解決することが求められている。プラズマを使ったCNT合成は低温成長が可能、半導体的CNTが多い、ガス分解の効率が良くCNT生成効率が高い等の利点はあるものの、プラズマによる欠陥導入が懸念されることや真空容器などの減圧環境が必要であることから、コスト面において注目度は低い。CNT合成を大気圧で行うことができれば、装置が簡素化され低コストと大面積化が可能となり、ロール・ツー・ロール方式などフレキシブルエレクトロニクスの実用化が期待できる。また、n型伝導トランジスタの実現が待たれ、パッシベーション膜や化学ドーピングなどが研究されているが安定性や再現性の問題もあり実用化レベルには至っていない。

2. 本研究の目的

(1) 大気圧プラズマCVD装置の開発とCNTの評価

大気圧プラズマCVD法はイオンエネルギーが1eV以下と低いことから、高品質な単層CNTの合成やローコスト・大面積化が期待できるものの、CNT成長の報告例は少ない。また、CNTトランジスタ作製の実施例もなく、電気特性など全く評価されていない。本研究は大気圧プラズマCVD装置を開発しCNT-TFTを作製して電気特性評価を行い、実用化への可

能性を調べる。

(2) フレキシブル集積回路の実証

プラズマCVD法で成長したCNTは半導体的振る舞いを示すものが多く、素子の均一性や短チャネル化などの多くの利点をもつ。しかし成長温度が600°C以上とプラスチック基板への直接成長ができない。従って転写材を使って成長基板からプラスチック基板へCNTをネットワーク構造のまま転写することが重要である。ここでは環境に優しいポリビニルアルコール (PVA) を使って、プラスチック基板上に集積回路を作り動作実証を行う。最終的には大気圧プラズマで成長したCNTを使って動作確認を行う。

(3) n型伝導特性評価

ここでは、電極の仕事関数による伝導系の解明、化学ドーピングによるn型伝導の安定性、イオンダメージの少ない大気圧プラズマを利用した窒素ドーピングの可能性を調べる。

本報告は、まだ研究成果を発表していない、大気圧プラズマ CVD 装置と成長した CNT の評価を主に報告する。

3. 研究の方法

(1) 大気圧プラズマ CVD 装置の設計と開発

本装置は大気圧プラズマ発生部と成長基板を加熱する基板ホルダーからなる。図 1 は構造図と放電中の装置の写真を示す。プラズマ発生部の放電電極サイズは CNT の面内分布の均一性を調べることを考慮して直径 50mm φ とした。放電電極は高周波 (RF) 電極と接地電極間にセラミックス板を挟む構造とし RF 電極とセラミックス板には中心から直径 30mm の位置に円周状に 16 箇所 0.5mm φ のガス供給孔を設け、ガスはここからシャワー状に放電部に供給される。接地電極は Mo の

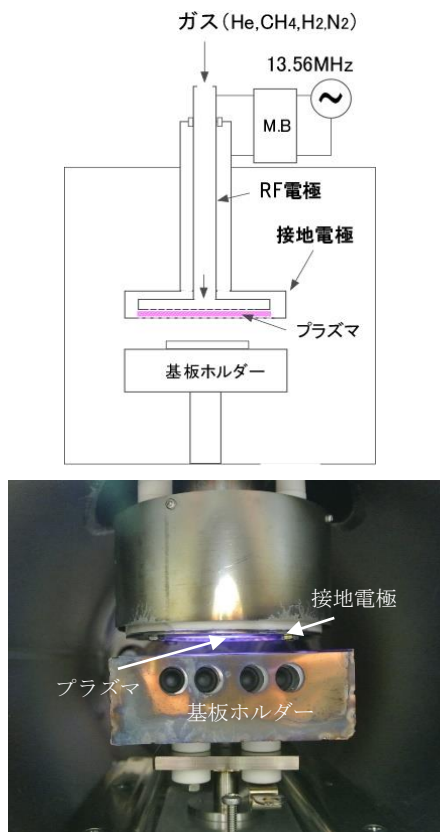


図1 大気圧プラズマ CVD 装置

パンチングメタルで穴径は 2mm φ、穴の間隔は 3mm のものを使用した。セラミックス板と接地電極の空隙の間隔は 2.2mm とし RF 電極と接地電極間に印加した高周波電力でプラズマを発生させる。成長基板は接地電極から 5mm 離れた基板ホルダーにセットして 600°C~700°C に加熱し CNT を成長する。この大気圧プラズマ CVD 装置は原料ガスとしてメタン (CH₄) と水素 (H₂)、窒素ドーブ用にアンモニアガス (NH₃) を流すため、安全対策として既設の容器に収めた。既設容器を解放状態にして放電テストを行ったところ、キャリアガスの流量が少ないと RF 電極部のガス供給孔の部分にスポット的なプラズマ放電が観測された。RF 電極の細孔から出たガスは、そのまま拡散・対流するためガス分布は不均一、不安定となり、ガス供給部の孔に放電が

集中する。しかし装置全体を覆うことでキャリアガスのヘリウム (He) 雰囲気となり放電電極全面に安定したプラズマが発生することがわかった。CNT 成長の最適条件を見出すため各種パラメータを振って検討を行い、次のような傾向を見出した。キャリアガスを多くすると放電は安定する。RF 電力を大きくすると異常放電を起こしやすい。CNT の密度は成長時間が長いほど、CH₄ が多いほど増える。基板温度を高くすると CNT の密度、品質ともに向上する。触媒は Co よりも Fe が良く成長する。Fe の蒸着膜でもエタノール中に分散した Fe アセテートのスピンコートでもよい。膜厚依存性を調べるべく Fe 膜厚 0.05nm、0.1nm、0.2nm を使ったところ成長開始時間に違いがあることがわかり、薄い膜ほど早く成長した。イオン照射エネルギーが低いことにより触媒が厚いと成長核ができにくいためと考える。よって膜厚については、成長時間と RF 電力の兼合いで一義的に決めることはできないものの 0.3nm 以上は成長しにくい傾向が見られた。まだ検討すべきこともあるが、本研究では次を CNT 成長の標準条件とした。He 2Lm、CH₄ 10ccm、H₂ 20ccm、高周波電力 80w、成長基板温度は 650°C~700°C、触媒は Fe を蒸着膜厚 0.05nm とした。

4. 研究成果

(1) 大気圧プラズマ CVD 装置の CNT 成長図 2 の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真は CNT 成長の温度依存性を示す。成長時間は 5 分とした。600°C では成長量は少なく長さ 500nm 程度の CNT が見られる。620°C では密度も増えるが既にバンドル化している。650°C では更に進み CNT が層になっている。700°C では比較的長い CNT が成長している。図 3 は RF 電力依存性であり、投入電力を上げると CNT は

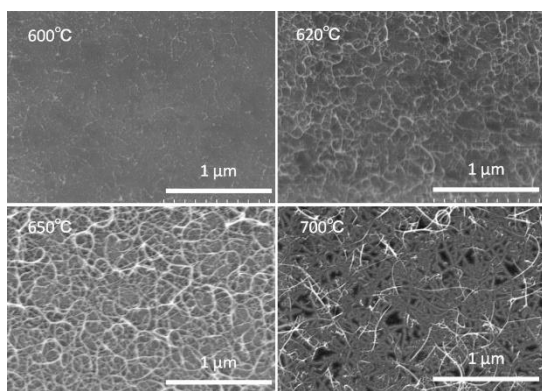


図2 成長温度依存性

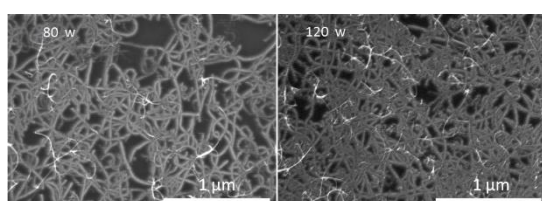


図3 高周波電力依存性

長くなり密度も上がる。バンドル化した CNT はトランジスタとして動作することは稀で、TFT 動作には成長時間を短くし調整した。図4 は光学顕微ラマン測定結果を示す。励起レーザー波長は 532nm のみの測定ではあるが、ラジアルブリージングモード (RBM) から 1nm 程度のナノチューブが観測された。減圧プラズマ CVD ではグリッドを挿入してイオンのエネルギーを制御しなければ単層 CNT ができなかったことから、大気圧プラズマはイオンダメージの少ないことが明らかになった。また、G バンドが G+ と G- に分離していることから CNT の存在が確認できる。G/D 比は 10 と従来のプラズマ CVD 成長 CNT と

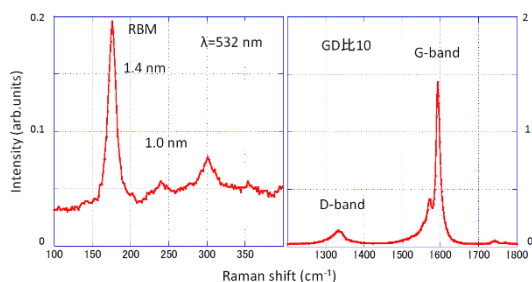


図4 光学顕微ラマン測定

比較して結晶性は良い。また、放電電極面に対して CNT の均一性を調べたところ、直径 30mm φ 程度まで CNT が均一に成長していることを SEM で確認した。今回設計した RF 電極のガス供給孔が直径 30mm の円周状にあり、その内側全面に CNT が成長したことになる。このことから電極構造を工夫すれば更なる大面積化が可能といえる。

(2) 電気特性評価

SiO₂100nm 付 p+Si 基板にソース・ドレイン電極として Ti/Au を 10nm/100nm、チャンネル部に Fe 触媒 0.05nm を蒸着したバックゲート構造の成長基板を作り、大気圧プラズマで成長した CNT の電気特性評価を行った。成長時間は 95 秒とした。図5 はチャンネル長 10μm、チャンネル幅 20μm の I_D-V_{GS} 特性と I_D-

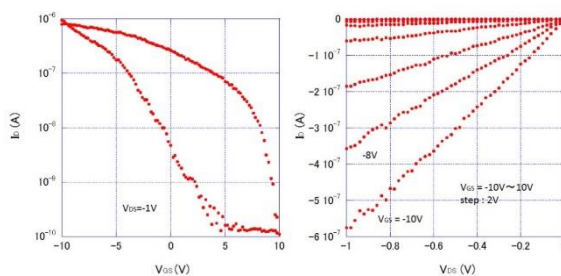


図5 CNT-TFT の I_D-V_{GS} 特性と I_D-V_{DS} 特性

V_{DS} 特性を示す。p 型伝導を示し ON/OFF 比は 4 桁、移動度は 1.7cm²/Vs と大気圧プラズマで成長した CNT の電気特性を初めて示す。この数値は CNT-TFT として十分な性能である。移動度の低い原因は、素子作製において電極上に成長した CNT が接触する構造としたため接触抵抗が高く、逆の CNT 上に電極を蒸着する方式を用いることで 2~3 倍程度改善できると考える。図6 は基板サイズ 8mm × 8mm の全面に CNT-TFT を作製して均一性を調べた。TFT の ON 電流と ON/OFF 比を全面から 63 個抽出して測定したところ ON 電流にばらつきはあるものの 3 倍程度に抑え

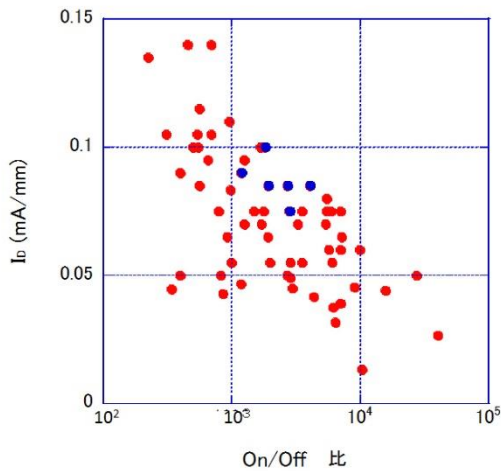


図6 63素子のON電流とON/OFF比の相関

られ、ON/OFF比は2桁ほどの開きがあった。減圧下ではCNTの密度は成長時間に比例するが、大気圧では成長開始から早い段階でバンドル化する。10秒程度で電気特性も変わったことから密度の若干の違いが特性のばらつきに影響すると考える。図6の青いポイントは1.4mm離れたTFTを測定したものでON電流のばらつきは少なく均一性は良い。プラズマCVDで作るCNT-TFTはチャンネル長が10 μ mと比較的短いデバイスにおいても、十分な変調特性が得られることから、100個以上のトランジスタを配置する中規模集積回路に十分対応できることが明らかになった。

(2) フレキシブル集積回路の実証

PVAを転写材として使い、ポリエチレンナフタレート(PEN)基板にCNT-TFTでチャンネル長10 μ mの11段リング発振器を作製して、遅延時間は1.1 μ secと高速動作を実証した。しかし、100個以上のCNT-TFTを使う53段のリング発振はしなかった。その原因としてCNTに付着したPVAによりON電流の低下としきい値の変動が見られた。CNTに付着したPVAの洗浄に温水が効果的であるが、温度を上げるとALDで低温成膜したゲート

絶縁膜(Al_2O_3)にダメージが入りリークパスができること、CNTがチャンネル部から流失することなど克服すべき課題も明らかになった。

(3) n型伝導の特性評価

同仕事関数のグラフェンを電極としたところ、大気中ではp型伝導であったが真空中では両極性伝導を示した。このことから本来の伝導は両極性であるが大気中の酸素吸着によるダイポールが原因であることを見出した。そして、その時の障壁の高さを検討した。また、ポリエチレンイミン(PEI)を塗布することでn型伝導を示したが、吸湿性を持つことから空気中の水と酸素が共存すると特性の変化が顕著となることを示し、特性安定には Al_2O_3 保護膜が有効であることを示した。CNT成長中に窒素ガスを添加することで窒素原子がCNTに取込まれることを期待して、窒素ガス(N_2)や5%アンモニア・ヘリウム混合ガス(5% NH_3/He)を添加し電気特性を評価したがn型伝導を示すことはなかった。 N_2 は3sccm流したところドレイン電流の減少が見られ、ラマン測定からも結晶性が悪くなることを確認した。5% NH_3/He は5ccm、10ccmと流量を変えたところ、流量が増加するに連れてドレイン電流は減少した。大気圧プラズマはイオンダメージが少ないものの窒素イオンがCNTにダメージを与えることが明らかになった。通常CNT成長後に高温アニールすることでドレイン電流の特性改善がみられることから、結晶性の改善を期待して NH_3 の高温アニールを試みたが現段階では特性の変化は見られない。

最後に、大気圧プラズマCVDで成長したCNTの電気特性を初めて明らかにした。CNT成長の最適化については検討すべきパラメータは多く、まだ特性改善の余地はある。また、

CNT-TFT の均一性からフレキシブルな集積回路の可能性が明らかとなったのでこれを検証したい。

5. 主な発表論文

雑誌論文 (計 4 件)

① Masato Tamaoki, Shigeru Kishimoto, and Takashi Mizutani

Effects of graphene thickness on the electrical properties of carbon nanotube field effect transistors with graphene contacts.

Appl. Phys. Lett., 査読有, 103 (2013) 033120

② Satoshi Ishii, Mamoru Nishu, Shigeru Kishimoto, and Takashi Mizutani

Fabrication of Thin-Film Transistor Integrated Circuits on Flexible Substrate by Transfer Technique of Carbon Nanotube Network Using Poly(vinyl alcohol)

Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52 (2013) 108001

③ Satoshi Ishii, Masato Tamaoki, Shigeru Kishimoto, and Takashi Mizutani

Conduction-Type Control of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors by Ti and Pd Overlayer

Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52 (2013) 035203

④ Masato Tamaoki, Shigeru Kishimoto, Yutaka Ohno, and Takashi Mizutani

Electrical properties of graphitic carbon contacts on carbon nanotube field effect transistors.

Appl. Phys. Lett., 査読有, 101, 033101(2012)1-3

学会発表 (計 7 件)

①安西智洋、岸本茂、大野雄高

n 型カーボンナノチューブ薄膜トランジスタのしきい値ばらつきの評価

第 75 回応用物理学会秋季学術講演会

2014 年 9 月 19 日、北海道大学

②安西智洋、岸本茂、大野雄高

Threshold voltage distribution of chemically doped n-type carbon nanotube thin-film transistors

第 47 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、2014 年 9 月 5 日、名古屋大学

③安西智洋、岸本茂、大野雄高

化学ドーピング n 型カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの伝導特性—大気の影響と安定性の向上—

第 61 回応用物理学会春季学術講演会

2014 年 3 月 17 日、青山学院大学

④安西智洋、岸本茂、大野雄高

プラスチック基板上における n 型カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの作製と評価

電子情報通信学会、

2014 年 2 月 27 日、北海道大学

⑤玉置聖人、岸本茂、水谷孝

グラフェン電極 CNT-FET におけるグラフェン層厚さの I-V 特性への影響

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、2012 年 9 月 7 日、東北大学

⑥石井聡、玉置聖人、岸本茂、水谷孝

Conduction-Type Control of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors by Pd and Ti Overlayer Doping

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、2012 年 9 月 6 日、東北大学

⑦石井聡、玉置聖人、岸本茂、水谷孝

Pd,Ti 被膜ドーピングによる CNTFET の伝導型制御、第 73 回応用物理学会秋季学術講演会

2012 年 9 月 13 日、愛媛大学、松山大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸本 茂 (Kishimoto, Shigeru)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 10186215