

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24681030

研究課題名(和文) ナノカーボン材料に基づく熱可塑性電子デバイスの創製

研究課題名(英文) Development of thermo-formable electron devices based on nano-carbon materials

研究代表者

大野 雄高 (Ohno, Yutaka)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：10324451

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円

研究成果の概要(和文)：CNT薄膜の特徴を活かして、機能・デザインの両面で革新的な3Dエレクトロニクスの創出に繋がる基盤技術の確立を目指し、研究を実施した。その結果、トランジスタのチャネルや電極・配線の材料としてCNT薄膜を用いたAll-CNT集積回路を世界で初めて実現した。作製したAll-CNT集積回路は透明で極めて高い柔軟性を有していた。加熱成形により、様々な形状の立体デバイスを実現できることを実証した。さらに、CNT薄膜の高い伸縮性を活かしたウェアラブルなヘルスケアデバイスについて発展的研究を開始し、PDMS薄膜上に極めて高い伸縮性をもつAll-CNTデバイスやフレキシブルな高感度CNTバイオセンサを実現した。

研究成果の概要(英文)：This research was carried out on the basis of the unique characteristics of carbon nanotube (CNT) thin films, aiming to develop fundamental technologies to realize novel 3D electronics with innovative functionality and designability. As the results, all-CNT integrated circuits in which CNT thin films were used as not only transistor channel but also electrodes and interconnections were realized for the first time. The all-CNT ICs exhibit transparency and excellent flexibility. The 3D devices were realized by adapting thermo-forming technique to all-CNT device. Moreover, the evolutionary research was carried out to develop wearable healthcare devices exploiting the excellent stretchability of CNT thin films. The all-CNT devices with excellent stretchability was realized on PDMS thin film. Flexible CNT biosensors with high sensitivity were also developed.

研究分野：電子デバイス

キーワード：立体電子デバイス フレキシブルデバイス 伸縮デバイス カーボンナノチューブ

### 1. 研究開始当初の背景

よりスマートなユビキタス情報端末として、軽量で柔軟なプラスチック製の電子ペーパーや携帯電話、電子タグといったフレキシブルデバイスや身体に直接貼り付け可能な伸縮性をもつウェアラブルヘルスケアデバイス等の実現が期待されている。カーボンナノチューブ (CNT) は、高い移動度や柔軟性に加え、印刷法などで簡単に作製できることから、TFT や透明導電膜、配線といったフレキシブルデバイスの実現に繋がる重要な材料である。近年、高い移動度(634 cm<sup>2</sup>/Vs)とオン/オフ比(6x10<sup>6</sup>)を兼ね備えた世界最高性能の CNT TFT や透明で柔軟なプラスチックフィルム上に CNT による機能集積回路を初めて実現している。本研究では、さらに CNT 薄膜の特徴を活かせば全く新規な立体デバイスを実現でき、機能・デザインの両面で革新的な 3D エレクトロニクスを創出できると考え、研究を進めた。

### 2. 研究の目的

本研究では、所望の立体形状に熱成型可能な 3D デバイスの実証とその応用可能性を明らかにすることを目的とした。具体的には、以下の 6 項目の目標を設定した。(1) 熱可塑性樹脂基板に CNT 集積回路を構築し、熱成型を行うことにより任意形状の立体デバイスを実現する、(2) 集積回路に柔軟性・延伸性を持たせるため、TFT のチャンネルのみならず、電極や配線においても CNT 薄膜を用いる、(3) 1 軸および 2 軸の延伸による CNT 薄膜の構造変化や、それに伴う物性変化を明らかにする、(4) ゲート絶縁膜には熱可塑性樹脂を用いるが、CNT への電界集中効果を利用することにより、低電圧駆動を実現する、(5) 精密かつ熱耐性のある化学ドーピング技術を構築し、より大規模な集積回路においても成型を可能とする、(6) 最終的には、球面状の表示デバイスの試作を行い、CNT 明らかにする。

### 3. 研究の方法

前半は、本研究の基本概念の実証を目標とし、A11-CNT 集積回路の作製技術および熱成型プロセスを構築し、3D デバイスを実現するとともに、CNT TFT や CNT 電極・配線の延伸による構造・特性の変化を調べた。また、CNT への電界集中を利用した有機発光素子の低電圧駆動の可能性なども検討した。

後半は A11-CNT 集積回路のウェアラブルヘルスケアデバイスへの展開を見据え、高い伸縮性をもつ CNT 薄膜デバイスやプラスチックフィルム上への高性能バイオセンサの実現に取り組んだ。

### 4. 研究成果

#### (1) A11-CNT 集積回路の実現

CNT 集積回路において、TFT のチャンネルのみならず、電極・配線についても CNT 薄膜を

用い、世界で初めて全カーボン集積回路を実現した。図 1 は本研究で実現した全カーボン集積回路である。極めて柔軟性が高く、透明であり、光透過率は 90% である。作製した集積回路はリング発振器や各種論理ゲート、メモリ (SRAM) が含まれる。特に、SRAM などは CNT を用いて初めて実現された集積回路でもある。なお、ゲート絶縁膜や層間絶縁膜には厚さ 660 nm の PMMA を用いたが、5 V 程度の低電圧動作が可能であった。なお、ゲート絶縁膜厚は 660 nm であるが、ナノ構造への電界集中効果により、5 V という比較的低電圧での集積回路の動作を実現した。

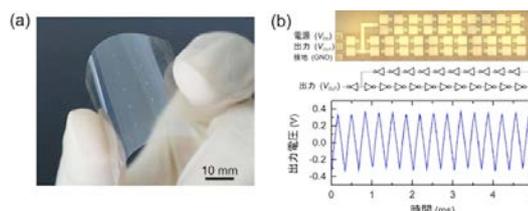


図 1 全カーボン集積回路。(a) 写真, (b) リング発振器。

また、本研究で作製した CNT TFT は極めて高い移動度(1,027 cm<sup>2</sup>/Vs)を示した。従来、プラスチック上に作製される薄膜トランジスタの移動度は 0.01~50 cm<sup>2</sup>/Vs 程度であった。本研究では、以前開発した浮遊触媒 CVD 法により CNT 薄膜トランジスタを形成する技術の改良を進め、この値を実現した。この移動度は単結晶 Si を用いた MOSFET より高く、プラスチック基板上の薄膜トランジスタとしては他に例がない。

#### (2) 3D デバイスの実現

A1-CNT 集積回路を加熱成形することにより 3D デバイスを初めて実現した。簡易的な成型用の治具を作製し、プラスチック基板を熱成型するためのプロセスを構築した。はじめに、加熱・吸引型の成形プロセスを試みたが、変形させるにはプラスチック基板の軟化点付近まで加熱する必要があり、形状の制御が困難であった。最終的には、加熱・加圧方式により、ドーム型などの立体的な成形を実現した。

図 2 はドーム形状に加熱成形した集積回路であるが、この状態においても薄膜トランジスタや集積回路は動作した。ドーム形状に成型した場合、トランジスタや配線は 2 軸方向に伸張されるが、CNT 薄膜に亀裂や剥離などは見られず、最大で 2 軸方向に 18% の伸張が施された場合においても動作した。集積回路においても 7.2% の伸張まで正常な動作を確認した。

全カーボン TFT をドーム型に熱成形した場合において、その構造と特性の変化を調べた。SEM で構造を調べたところ、2 軸方向に均一に延伸されており、電極やチャンネルに亀裂や剥がれは生じていないことを確認した。TFT

は 18%程度の 2 軸延伸においても動作し、全カーボン TFT の優れた延伸性を実証した。さらに、モンテカルロシミュレーションにより 2 軸延伸が TFT の特性に及ぼす影響をシミュレートしたところ、実験の結果を再現した。このことは、延伸プロセスにおいて CNT は切断されず、CNT 間の接合で滑ることによりひずみを緩和していることを示唆している。

本研究で実現した A11-CNT 集積回路のように、電子デバイスに加熱成形を施すことができれば、プラスチック製品に電子的機能を容易に実装でき、また、電子デバイスのデザイン性を広げることに繋がる。さらに、人体やロボット等の曲面に対しても実装可能であり、ウェアラブルデバイスの実現に資する技術である。

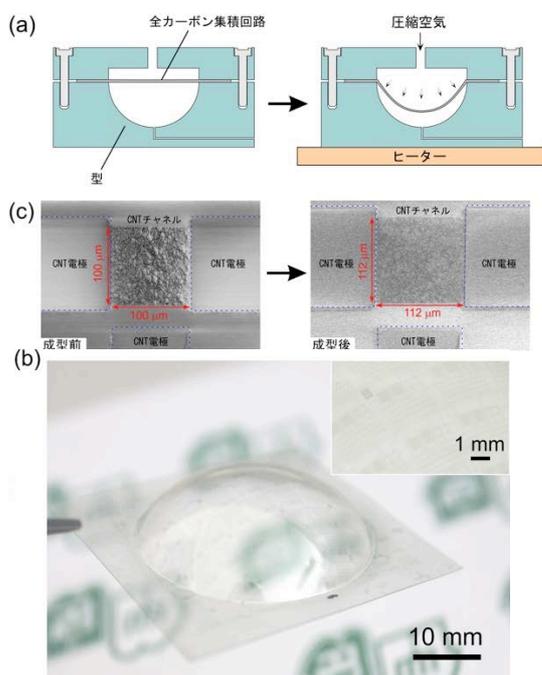


図 2 全カーボン集積回路の熱成型. (a) 熱成型工程, (b) ドーム形状に成型された全カーボン集積回路, (c) 成型によるカーボンナノチューブ TFT の構造変化 (2 軸に 12%伸張).

### (3) 高い伸縮性をもつ CNT デバイスの実現

CNT のみで構成された A11-CNT 集積回路が高い伸張性を示したことに基づき、ヘルスケアや医療の分野で実現が期待されている人体貼付型のウェアラブルヘルスケアデバイスの創出を目指し、伸縮性をもつデバイスを実現した。

A11-CNT デバイスを伸縮性を持つ基板上に作製した。トップゲート型 CNT TFT のチャンネルには分離抽出された高純度の半導体型 CNT を用いた。電極や配線は転写法とフォトリソグラフィにより形成した。柔軟な PDMS(dimethylsiloxane)上に CNT TFT を実現するために、まず Si 基板上でデバイスを作製した後、PDMS に転写した。作製したデバイスを 20%伸張したときの TFT のオン電流の変化は 8%程度であった。これは従来の報告

に比べて小さいものであった。最大で 40%まで伸張しても TFT は動作した。作製したデバイスは透明であり人体への貼り付けも可能であった。作製した A11-CNT デバイスはその存在を感じさせないウェアラブルデバイスの創出に繋がるものである。

### (4) 安定性の高い高移動度 n 型素子の実現

従来、CNT TFT の場合、p 型素子は容易に実現できたものの、n 型素子を高い歩留まりで作成することが困難であった。本研究では、フレキシブルなプラスチックフィルム上に高移動度の n 型 TFT を高い歩留まりで実現した。高移動度化のため、長尺で清浄な CNT をチャンネルに用いた。n 型素子を実現するため、CNT に対して電子供給能を持つポリエチレンイミンを塗布する方法を用いた。塗布する PEI 溶液の濃度を詳細に検討し、その結果、移動度  $69 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , ON/OFF 比  $10^7$  を同時に実現した。

また、素子特性の詳細な解析から、酸素と水の両方が存在する場合、素子特性に不安定性を生ずることを見出した。これを基に、低温原子層堆積法を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の保護膜を形成することにより、プラスチック上に大気安定な n 型 TFT を実現した。

さらに、素子プロセスの改良を進め、プラスチックフィルム上に 800 個以上の n 型素子を 99.5%の歩留まりで作製することも可能となった。この結果は、p 型素子を n 型素子を組み合わせた低消費電力なフレキシブル CMOS 集積回路の実現に繋がるものである。

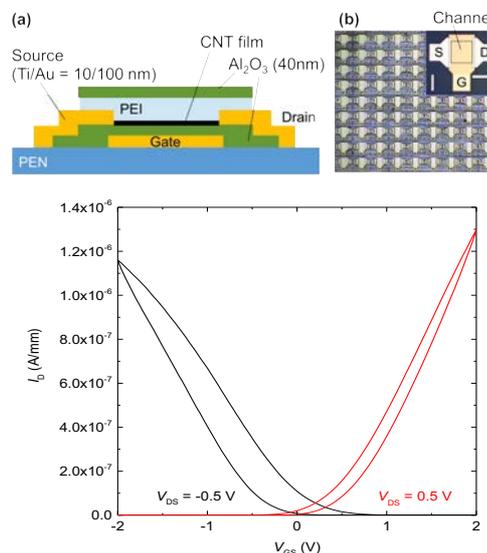


図 3 n 型 CNT TFT の素子構造と写真, 伝達特性. 黒線: ドーピング前, 赤線: ドーピング後

### (5) 電界集中効果を利用した有機発光素子の低電圧駆動の提案

CNT 薄膜から半導体材料へのキャリアの注入について考察し、カーボンナノチューブのようなナノ構造への電界集中効果を利用すれば低電圧で半導体材料へのキャリア注入

を達成できる可能性を明らかにした。

まず、簡単のために、p型半導体薄膜 (Si, 厚さ 300 nm) への正孔注入に注目し、片側はオーミックコンタクトの平面電極を、もう片側はCNTを模した直径1 nmの細線電極(ショットキ障壁高さ 0.56 eV)を備えた構造についてシミュレーションをおこなった。その結果CNT間の間隔が125 nm以下の場合において、細線電極に電界が集中することで電極界面付近のエネルギーバンドが急峻に曲がり、キャリア注入が実現できることを見出した。また、平面電極の場合と比較して、最大でおよそ4桁の電流増加が得られることを明らかにした。さらに、シミュレーションを用いてOLED構造への適応の可能性を検討したところ、平面電極の場合に比べて2桁の電流増加が可能であることや動作電圧の低減(消費電力の低減)が可能であることなどを明らかにした。

次に、CNTへの電界集中効果を利用したOLEDの低電圧動作を実証した。浮遊触媒CVD法によりフィルタ上に成膜したCNTを基板に転写することにより、ネットワーク状のCNT透明電極を形成した。これをアノード電極として、OLEDを作製し、発光を評価した。従来の透明導電膜であるITOと比較して、低電圧でCNT周囲に強い発光を得ることに成功し、当初の目論見を実証した(図4)。

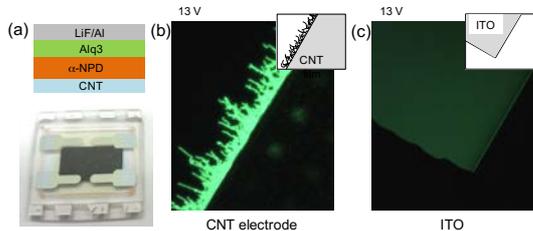


図4 CNTへの電界集中効果を利用したOLEDの低電圧動作。(a)素子の構造と写真、(b)CNT電極の場合の発光の様子、(c)平面ITO電極の場合の発光の様子。

#### (6) フレキシブルで高性能なバイオセンサの実現

電気化学センサは、小型、安価で測定が高速であることから、体内埋め込みや、臨床診断が可能なデバイスへの応用が期待されている。CNT薄膜は広い電位窓や少ない残余電流、速い電子交換速度、優れた汚染耐性などの優れた電極性能を持つ。本研究では、電気伝導性と表面清浄性の高いCNT薄膜を用いて楕型電極を作製し、電気化学的特性の評価、および選択的ドーパミン検出の実証を行った。

微細加工プロセスを用いて、ポリエチレンナフタレート(PEN)基板上にCNT楕型電極を作製した(図5)。浮遊触媒化学気相成長法により成長したCNTを直接メンブレンフィルタにより収集し、基板上に転写することにより清浄なCNT薄膜を形成した。素子プロセスに

よるCNT薄膜の汚染を防ぐため、プロセス中はCNTをSiO<sub>2</sub>により保護した。

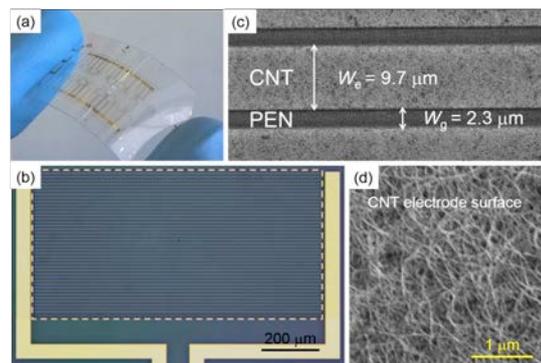


図5 電気化学バイオセンサ用にプラスチックフィルム上に作製したCNT楕型電極バイオセンサ。

シアン化鉄イオンのサイクリックボルタマンメトリ(CV)を行い、作製したCNT楕型電極の特性を評価した。CVにおいてgenerator電流、collector電流ともに典型的な定常電流応答波形を示し、redox cycleの収集効率は92.4%であった。単一の平面電極の場合に比べ、信号電流は14倍であった。

作製した電極を用いてCVによりドーパミンの検出を行った。10 nMから1 μM程度の領域において線形な応答を確認した。また、高濃度のドーパミン中で繰り返し測定を行い、電極の汚染耐性の評価を行ったところ、CNT電極は金電極よりも優れた汚染耐性を持つことを確認した。

さらに、生体内でドーパミン検出を行う際に主な阻害物質となるL-アスコルビン酸の存在下においてドーパミンの選択的検出を行った(図6)。楕型構造において、可逆な酸化還元反応を持つ物質はredox cycleにより増幅された酸化電流と還元電流が観測されるが、一方、不可逆な酸化還元種の場合はredox cycleが生ずることなく、酸化電流または還元電流のみが検出される。L-アスコルビン酸は不可逆な酸化反応を生ずることから、L-アスコルビン酸存在下においてドーパミンの検出が可能となる。collector側(還元電流)のCV波形から推定されるL-アスコルビン酸存在下におけるドーパミン検出限界は~10 nMであった。

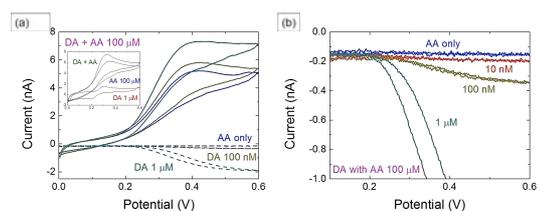


図6 アスコルビン酸中でのドーパミンの高感度検出。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① N. Fukaya, D. Y. Kim, S. Kishimoto, S. Noda, and Y. Ohno, "One-Step Sub-10 um Patterning of Carbon-Nanotube Thin Films for Transparent Conductor Applications", *ACS Nano* 8, 3285-3293 (2014). 査読有  
DOI:10.1021/nn4041975
- ② D.-M. Sun, M. Y. Timmermans, A. Kaskela, A. G. Nasibulin, S. Kishimoto, T. Mizutani, E. I. Kauppinen, and Y. Ohno, "Mouldable all-carbon integrated circuits", *Nature Commun.* 4, 2302-1-8 (2013). 査読有  
DOI:10.1038/ncomms3302
- ③ K. Higuchi, S. Kishimoto, Y. Nakajima, T. Tomura, M. Takesue, K. Hata, E. I. Kauppinen, and Y. Ohno, "High-Mobility, Flexible Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Fabricated by Transfer and High-Speed Flexographic Printing Techniques", *Appl. Phys. Exp.* 6, 085101-1-4 (2013). 査読有  
DOI:10.7567/APEX.6.085101

[学会発表] (計 161 件)

- ① Y. Ohno, "Bio-electronics applications of carbon nanotube thin film", *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, PACIFICHEM*, 2015.12.19, Honolulu, USA. [Invited]
- ② Y. Ohno, "Flexible electronics applications of carbon nanotube thin films", *CARBON2014*, 2014.06.30, Jeju, Korea. [Invited]
- ③ Y. Ohno, "Flexible and stretchable electron devices based on carbon nanotube thin films", *27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, 2013.03.04, Kirchberg, Austria. [Invited]

[図書] (計 12 件)

- ① Y. Ohno, "High-Mobility Thin-Film Transistors for Flexible Electronics Applications", *Frontiers of Grapheme and Carbon Nanotubes*, K. Matsumoto Ed., Springer, 269-283 (2015).
- ② 大野雄高, "透明で柔軟なオールカーボン電子デバイス", *応用物理* 84, 142-145 (2015).

- ③ 大野雄高, "True Nano の世界：カーボンナノチューブ：特異な物性を活かした電子デバイス", *パリティ* 29, 18-21 (2014).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：透明電極、導電性透明薄膜の製造方法ならびに導電性透明薄膜  
発明者：野田優，金東榮，大野雄高，深谷徳宏  
権利者：東京大学、名古屋大学  
種類：特許  
番号：特願 2012-185888  
出願年月日：2012 年 8 月 24 日  
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ

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

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 雄高 (OHNO, Yutaka)  
名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授  
研究者番号：10324451

(2) 研究協力者

Esko I. Kauppinen  
フィンランド・アアルト大学・応用物理学専攻・教授