

主論文の要約

論文題目 カーボンナノチューブ薄膜のフレキシブル
電子デバイス応用に関する研究
(Study on flexible electron device
applications of carbon nanotube thin
films)

氏名 安西 智洋

論文内容の要約

本研究では、カーボンナノチューブ(CNT)薄膜の特徴である機械的柔軟性や伸縮性、高い移動度を用いたフレキシブル機能集積回路の実現を目的とし、CNT 薄膜トランジスタ(CNT TFT)の課題の1つである p/n 型制御について、n 型 CNT TFT の高移動度化と大気中における安定化に取り組んだ。また、集積回路を駆動するために必要となる電力源として、CNT 薄膜を用いた発電素子の検討を行った。

第1章では、フレキシブル電子デバイスの現状について述べる。IoT の概念の浸透に伴い、設置自由度の高い軽量で薄型、柔軟なセンサデバイスや、軟質かつ動的な生体組織表面に自在に追従可能な医療デバイスといったフレキシブル電子デバイスの要求が高まっている。特に、生体に接するセンサ部分をフレキシブル化することで、非侵襲かつ高感度なセンシングが可能であることが報告されている。現状ではセンサ以外の部分は汎用の測定装置が用いられているが、将来的にはセンサシステムを構成するすべての要素がフレキシブルな基板上へ集積されるのが理想である。CNT TFT は、柔軟性、伸縮性を持ちながら他のフレキシブル半導体材料と比べて高移動度であり、高速動作が求められる論理演算回路などへの応用が期待される。しかし、機能集積回路の実現のためには伝導型制御や素子特性の不安定性の改善、特性ばらつき低減や微細化など多くの課題がある。本研究ではこのうち、伝導型制御と不安定性の改善について取り組んでいる。CNT TFT は一般的に大気の影響を受けて p 型の特性を示すため、CMOS 回路を構成するためには n 型化が課題となる(第3章)。また、大気中における n 型 CNT TFT の電気的特性の不安定性について、詳しい解析と安

定化を行った(第 4 章、第 5 章)。

第 2 章では、CNT TFT の電気的特性と CNT 薄膜の形成プロセスについて述べる。CNT は炭素のみからなる円筒状の物質で、複数の CNT からなるランダムネットワークを CNT 薄膜と呼ぶ。CNT 薄膜の電気伝導は CNT 同士のコンタクト抵抗によって制限されるため、成膜プロセスが薄膜の移動度に影響する。例えば、成膜プロセス中に CNT を溶液中に分散させる溶液法では、CNT の短尺化や分散剤による汚染によりコンタクト数やコンタクト抵抗が増加し、薄膜の移動度が低下する課題が生じる。これに対し、本研究で用いた浮遊触媒化学気相成長(FC-CVD)法に基づく転写法は、溶液法と比べて長尺で清浄な CNT を用いることで高移動度な薄膜が得られる手法である。

第 3 章では、プラスチック基板上 n 型 CNT TFT の移動度の向上を行った。既報の化学ドーピングにより作製された n 型 CNT TFT の移動度は p 型と比べて小さく、CMOS を構成した際の動作速度が n 型によって制限されると考えられた。また、ドーピングによる n 型化直後の電気的特性は知られていたが、大気中における長期的な安定性については不明であった。本研究では移動度の向上として、FC-CVD 法に基づく転写法により形成した、高移動度な CNT 薄膜を導入した。次に、ドーピング濃度依存性を調べ、高濃度のドーピングにより素子特性が悪化することを明らかにした。これは、過剰なドーパントの存在によりゲートリーク電流やゲート電界を遮蔽するトラップが増加するためであると推察された。この実験で得られた移動度の最大値は $69 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と、これまでに報告されたフレキシブル基板上における n 型 TFT の移動度として最も高い値が得られた。

第 4 章では、作製した n 型 CNT TFT の大気中における不安定性発現機構の解明とパッシベーションによる安定化を行った。第 3 章で作製した n 型 CNT TFT は大気中において、ゲート電圧が負の領域における正孔電流や、大きなヒステリシス、ON 電流の時間的な不安定性が見られた。酸素中や水蒸気中といった様々な雰囲気下で素子特性の評価を行ったところ、以前より指摘されていた大気中の酸素や水単体の吸着による素子特性の変化に加えて、水と酸素の両方が同時に存在している雰囲気下では顕著に不安定性が生じることが明らかになった。このことから、CNT の価電子帯付近に位置する水と酸素からなる酸化還元準位がトラップとして働くという従来とは異なる不安定性発現機構が示唆された。得られた知見を元に、吸着分子をベーキングにより脱着した後、大気中の分子の吸着を防ぐためのパッシベーション層として低温原子層堆積法によりアルミナを素子表面に堆積させることで、大気中であっても良好な n 型特性が維持されることを示した。

第 5 章では、アルミナに代わる柔軟性を持ったパッシベーション層材料としてグラフェンを検討した。グラフェンは高い機械的柔軟性に加え、原子レベルで薄い層でありながらヘリウムなどの小分子であっても透過しないガスバリア性を持つ材料である。グラフェンは CVD 法を用いることで銅箔上に比較的大面積で合成することが可能で、銅箔をウェットエッチにより除去し、任意の基板上へ転写できるが、転写工程においてグラフェン上に残渣が発生することが明らかになった。このような残渣の存在は転写時のシワやクラックの

発生のみならず、絶縁膜を積層した際のリークパスの原因になることが予想されたため、残渣の分析、及びその除去プロセスの検討を行った。エネルギー分散型 X 線分光法により残渣の組成分析を行ったところ、Si に加えて Al や Mg、Ti といった金属が検出された。この結果から残渣は CVD の炉として用いられる石英管や、銅箔中に含まれる不純物に由来すると推察された。得られた知見をもとにバッファードフッ酸を用いた洗浄プロセスを追加したところ、グラフェン表面の残渣の粒子密度が約 4 分の 1 に減少した。次に、多層グラフェンをパッシベーション層に用いた CNT TFT を作製し、その大気中における素子特性の安定性について評価を行った。真空中で得られた素子特性の大気解放後の経時変化をグラフェン層の有無で比較したところ、グラフェン層の形成によって経時変化が低減することが確認された。

第 6 章では、CNT 薄膜を用いた発電素子の可能性を検討した。最近、グラフェン上の液滴の運動によりグラフェンの両端に電位差が発生することが報告されている。本研究では、CNT 薄膜表面の液滴の運動から電気エネルギーを取り出すことを試みた。前述した FC-CVD による CNT の合成と転写法による薄膜形成により発電素子を作製した。CNT 薄膜上の液滴の動きによって生じる薄膜両端の開放端電圧を測定したところ、液滴の運動方向に正の電位が生じることが確認された。出力電圧の CNT 薄膜厚さ依存性や電解液濃度依存性から発電素子のモデル化を行い、加えて、ラマン分光法を用いて電解質溶液によって CNT 薄膜に誘起されたキャリア密度について調べた。

第 7 章では、総括と今後の展望について述べる。本研究により、CNT TFT の特性制御において多くの知見が得られた。元の p 型の移動度を維持した n 型化が行えており(第 3 章)、既存の p 型と組み合わせた CMOS 回路を構成できる見込みがある。CNT TFT を用いた機能集積回路の実現のためにはばらつきの低減や微細化などの課題が残されているが、高純度化された半導体 CNT による高密度な薄膜を用いることで解決の糸口が見出され始めている。第 4 章、第 5 章で得られた素子特性の不安定性発現機構と安定化の知見と合わせて、本研究により CNT TFT の機能集積回路の実現可能性は大きく高められたと考えられる。第 6 章では、CNT 薄膜と電解液という単純な素子構造で電力が得られる可能性を示した。本研究では気体/液体界面を持つ液滴を用いたが、気液界面のない連続流体から CNT 薄膜を用いて発電する報告例もあり、本研究が今後進展し、電解液/CNT 薄膜界面の現象が明らかになることで、連続流を用いた発電機構の解明に発展すると見込まれる。