

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

Extremely Flexible and Transparent Carbon Nanotube Transistors

相川 慎也^{1,2}, 塚越 一仁², 丸山 茂夫¹

¹ 東京大学 大学院工学系研究科, 東京都文京区本郷 7-3-1

² 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, 茨城県つくば市並木 1-1

1. はじめに

ユビキタス社会実現に向けて, 不定形な場所にどのような形であっても導入可能な超フレキシブル電子デバイスの開発が期待されている. この超フレキシブル電子デバイスの最重要要素は柔軟性の高い薄膜フレキシブルトランジスタであり, 従来の Si 系デバイスでは実現できない透明や軽量などといった特異な機能性を造り込むことが期待される. フレキシブルトランジスタは, 電子機器の分野に革新をもたらし, 次世代エレクトロニクスの主要産業に発展する可能性を秘めている. 世界に先駆けて開発を主導するためには, デバイスの高性能化 (高移動度・低電圧駆動・高いオン/オフ比) とともに高機能化 (薄・軽・柔・透明) も望まれる.

透明フレキシブルトランジスタの構成材料として様々な物質が検討されている. トランジスタのチャネル材料に注目すると, Si 薄膜^{1,2)}, 有機半導体^{3,4)}, 酸化物半導体^{5,6)}やカーボンナノチューブ (CNT)⁷⁻¹⁸⁾などが提案されており, 形状もそれぞれの材料の薄膜やナノワイヤなど多岐にわたっている. 高性能なフレキシブルデバイスのチャネル材料としてはそれぞれに一長一短があり, トランジスタ材料としての特性や材料の柔軟性も多様である.

本稿では、これまでの様々な材料の中で最も柔軟性を有すると考えられる単層 CNT のトランジスタ応用に関して、超柔軟性を実現するための我々の素子試作と素子特性を紹介する。

2. 透明フレキシブルトランジスタの構成材料（設計指針）

フレキシブルトランジスタの開発のために、チャンネル材として単層 CNT に着目した。単層 CNT は炭素の SP^2 結合で構成されており、高い強度、弾性率、柔軟性を持ち、優れた電気伝導性や熱伝導性を有することで知られている。薄膜トランジスタのチャンネル材としての柔軟性だけに注目するなら有機半導体も候補となる。有機半導体は塗布作製プロセスに有意性がある一方で、有機分子間のパイ電子軌道の重なりによって伝導が生じているために、伝導性に制限がある。このため、単層 CNT トランジスタの本質的特性を活用できれば、電界効果移動度が有機半導体トランジスタよりも高くなり、より広い応用対象に対して素子を適応できる可能性がある。また、CNT に類似の炭素材料であるグラフェンよりも電流のオン/オフ比が高い。このために、複数のグループが CNT を使った素子実現を試み、プロセス等にまだ課題を有するものの、高い移動度を持つ高性能なフレキシブル CNT 電界効果トランジスタ (FET) が報告されている¹⁹⁻²¹⁾。

しかし、既報告のフレキシブル FET は金属電極を使用しているために、柔軟性や透明性が想定ほど改善できていない。一般に金属電極の部位が占める面積も広く、電極が透明性を低下させてしまうからである。この課題を解消するために、電極（ソース、ドレイン、ゲート）に単層 CNT ネットワーク¹⁴⁾やグラフェン¹⁵⁻¹⁸⁾が用いられている。炭素系材料のみで作製されたオールカーボンデバイスは、光学的透明性と機械的強固さを両立するが、素子作製プロセスの制

限によって厚いプラスチック基板を用いていたため、単層 CNT の柔軟性を十分に活かすことができていなかった。結果として、従来のフレキシブル CNT-FET は、基板をしならせる程度が限界となっていた。この問題解決のために、薄くて柔軟な基板材料を用いて“紙のように小さく折りたためる CNT-FET”の実現を試みた。

柔軟かつ透明で、自由に形状変化させても特性劣化のないデバイスを実現するためのデバイスの構成材料として、炭素系電極、ポリマー絶縁膜および薄いプラスチック基板の使用を検討した。炭素系電極として、金属的挙動を示す合成直後の単層 CNT(as-grown CNT)膜を用いた。一方、ポリマー絶縁膜および薄いプラスチック基板にはポリビニルアルコール (PVA) を選んだ。PVA は、一般的に使用される他のポリマーと比較して誘電率が高く、機械的にも強いポリマーである。

3. CNT チャネルおよび CNT 膜電極の形成

前述した構成のフレキシブル FET を作製するにあたって、チャンネルが 1-2 本の CNT で形成される CNT 合成法を探索した。疎水性表面と電極表面のエネルギー差を利用して電極のエッジに選択的に CNT 成長触媒溶液をトラップする方法を用いた[図 1 (a)]²²⁾。単層 CNT は、高品質で副生成物が少ないアルコール触媒 CVD (ACCVD) 法により合成した²³⁾。電極間に 1-2 本の CNT が架橋した素子が形成できる作製条件に調整した[図 1 (b)]。

次に、CNT 群を電極として用いるための成長法を模索した。この電極用 CNT には、垂直配向 CNT 群電極を使う[図 2 (a)]²⁴⁾。図 2 (b)の SEM 像に示すように、垂直配向単層 CNT を対向させたパターンを形成し、FET のドレインおよびソース電極とする。さらに、電極間の距離を調整することで、CNT 群電極間を

数本の単層 CNT が架橋しチャンネルとなる。基板の Si をゲート電極とすると CVD 合成直後に FET 特性を評価することができる。このデバイスでは、垂直配向の厚い CNT 群の膜を電極として用いているが、CVD 条件や触媒の種類で厚さの調整は可能である。CNT 群は十分な伝導性を有するために、薄く細くすれば、透明性が高まる。単層 CNT のネットワークで形成された膜を電極とした場合には、電極部分の CNT とチャンネルの CNT とがバンドルを形成して密着するため、比較的良好な電流注入が可能となる。

4. 超フレキシブルな透明 CNT-FET

上述の予備技術を用いて、本素子をプラスチック基板に形成した²⁵⁾。基板として用いたプラスチック薄膜が非常に薄いために、図 3 (a)に示すように容易に形状変化が可能である。このような非常に薄い基板の上に素子を作るために薄膜転写法を用いた。まず、Si 基板上に単層 CNT をパターン成長させた後、スピンコートで形成したポリビニルアルコール (PVA) フィルムに転写して各層 (アクティブ層, 絶縁層, ゲート電極層) を貼り合わせる[図 3 (b)]. 作製した薄膜トランジスタの基板を含めた厚さは 15 μm であり、従来のポリエチレンテレフタレート (PET)^{9, 14, 15)}やポリエチレンナフタレート (PEN)^{20, 26)}を基板として用いた従来のフレキシブル CNT-FET と比較して 1/10 以下の薄さである。従来の試みでは、このような薄いプラスチックでは、素子作製プロセスを施すことができず、基板上に素子作製が困難であったが、本方法で解決した。

このように作製したフレキシブルトランジスタの透過スペクトルを図 4 に示す。PVA フィルムのみ可視光領域における透過率が 90%程度であり、PVA フィルム上に形成された単層 CNT 膜のコンタクトパッド部でも 80%以上の透過率が得られた。様々な形状でのトランジスタのドレイン電流-ゲート電圧特性

を図 5 (a)に示す. 同図(b)は, 測定時のデバイスの模式図である. 曲率半径 1 mm の小ささに曲げても, トランジスタ特性は劣化しない. 基板が薄いために, チャンネルにかかる機械的ストレスが劇的に減少するためである. また, 変形を 100 回繰り返しても, 素子は壊れることなく動作した. このトランジスタの電界効果移動度は, $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度であった.

今回試作したフレキシブル CNT-FET と他のフレキシブルトランジスタにて, 湾曲と屈曲に関しての特性劣化を比較した[図 6]. 横軸は, 曲率で曲率半径の逆数である. 一方縦軸は, ある曲率半径でのドレイン電流を平坦時のもので規格化した値である. 単層 CNT をチャンネルを持つ従来のフレキシブル FET では, 機械的ひずみや曲げストレス下でのドレイン電流の劣化が見られる. 我々が開発した超フレキシブルトランジスタでは, 従来のデバイスと比べて格段に薄い基板であるために, 特性劣化のない素子の実現できている. また, 素子の高い柔軟性は, 単層 CNT 自身のしなやかさも寄与するところが多い²⁷⁾.

5. おわりに

本研究で開発したデバイスの特徴を表 1 にまとめた. 先述の設計指針でも述べたように, 従来のものと比較して, 柔軟で透明, そして薄い材料を選択することにより, 1 mm の曲率半径と 80%以上の透過率を持ち, かつ特性劣化のないオールカーボンフレキシブルトランジスタを実現した.

試作したデバイスは炭素系材料のみで構成されているため, レアメタルフリーなど省材料化が本質的に可能である. したがって, 材料コストに敏感で, 任意形状の対象物に貼り付ける必要のあるスマート ID タグのようなフレキシブル電子情報機器の開発に有用であると考え.

謝辞：本研究の一部は，科学研究費補助金（No. 24860018）にご支援をいただいた。

参考文献

- 1) E. Menard, R. G. Nuzzo and J. A. Rogers: "Bendable single crystal silicon thin film transistors formed by printing on plastic substrates," Appl. Phys. Lett., Vol.86, No.9, 093507 (2005)
- 2) L. Han, K. Song, P. Mandlik and S. Wagner: "Ultraflexible amorphous silicon transistors made with a resilient insulator," Appl. Phys. Lett., Vol.96, No.4, 042111 (2010)
- 3) S.-J. Kim, J.-M. Song and J.-S. Lee: "Transparent organic thin-film transistors and nonvolatile memory devices fabricated on flexible plastic substrates," J. Mater. Chem., Vol.21, No.38, 14516 (2011)
- 4) L. Basiricò, P. Cosseddu, B. Fraboni and A. Bonfiglio: "Inkjet printing of transparent, flexible, organic transistors," Thin Solid Films, Vol.520, No.4, 1291-1294 (2011)
- 5) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors," Nature, Vol.432, No.7016, 488-492 (2004)
- 6) S. Ju, A. Facchetti, Y. Xuan, J. Liu, F. Ishikawa, P. Ye, C. Zhou, T. J. Marks and D. B. Janes: "Fabrication of fully transparent nanowire

transistors for transparent and flexible electronics," *Nat Nanotechnol*, Vol.2, No.6, 378-384 (2007)

7) E. Artukovic, M. Kaempgen, D. S. Hecht, S. Roth and G. Gruner: "Transparent and flexible carbon nanotube transistors," *Nano Lett*, Vol.5, No.4, 757-760 (2005)

8) S.-H. Hur, O. O. Park and J. A. Rogers: "Extreme bendability of single-walled carbon nanotube networks transferred from high-temperature growth substrates to plastic and their use in thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, Vol.86, No.24, 243502 (2005)

9) Q. Cao, M. G. Xia, M. Shim and J. A. Rogers: "Bilayer Organic-Inorganic Gate Dielectrics for High-Performance, Low-Voltage, Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Transistors, Complementary Logic Gates, and p-n Diodes on Plastic Substrates," *Adv. Funct. Mater.*, Vol.16, No.18, 2355-2362 (2006)

10) S. H. Tseng and N. H. Tai: "Fabrication of a transparent and flexible thin film transistor based on single-walled carbon nanotubes using the direct transfer method," *Appl. Phys. Lett.*, Vol.95, No.20, 204104 (2009)

11) T. Takenobu, N. Miura, S.-Y. Lu, H. Okimoto, T. Asano, M. Shiraishi and Y. Iwasa: "Ink-Jet Printing of Carbon Nanotube Thin-Film Transistors on Flexible Plastic Substrates," *Applied Physics Express*, Vol.2, 025005 (2009)

12) F. N. Ishikawa, H. K. Chang, K. Ryu, P. C. Chen, A. Badmaev, L. Gomez De Arco, G. Shen and C. Zhou: "Transparent electronics based

on transfer printed aligned carbon nanotubes on rigid and flexible substrates," ACS Nano, Vol.3, No.1, 73-79 (2009)

13) S. Kim, S. Ju, J. H. Back, Y. Xuan, P. D. Ye, M. Shim, D. B. Janes and S. Mohammadi: "Fully transparent thin-film transistors based on aligned carbon nanotube arrays and indium tin oxide electrodes," Adv Mater, Vol.21, No.5, 564-568 (2009)

14) Q. Cao, S. H. Hur, Z. T. Zhu, Y. G. Sun, C. J. Wang, M. A. Meitl, M. Shim and J. A. Rogers: "Highly Bendable, Transparent Thin-Film Transistors That Use Carbon-Nanotube-Based Conductors and Semiconductors with Elastomeric Dielectrics," Adv. Mater., Vol.18, No.3, 304-309 (2006)

15) S. Jang, H. Jang, Y. Lee, D. Suh, S. Baik, B. H. Hong and J. H. Ahn: "Flexible, transparent single-walled carbon nanotube transistors with graphene electrodes," Nanotechnology, Vol.21, No.42, 425201 (2010)

16) B. Li, X. Cao, H. G. Ong, J. W. Cheah, X. Zhou, Z. Yin, H. Li, J. Wang, F. Boey, W. Huang and H. Zhang: "All-carbon electronic devices fabricated by directly grown single-walled carbon nanotubes on reduced graphene oxide electrodes," Adv Mater, Vol.22, No.28, 3058-3061 (2010)

17) W. J. Yu, S. Y. Lee, S. H. Chae, D. Perello, G. H. Han, M. Yun and Y. H. Lee: "Small hysteresis nanocarbon-based integrated circuits on flexible and transparent plastic substrate," Nano Lett, Vol.11, No.3, 1344-1350 (2011)

- 18) W. J. Yu, S. H. Chae, S. Y. Lee, D. L. Duong and Y. H. Lee: "Ultra-transparent, flexible single-walled carbon nanotube non-volatile memory device with an oxygen-decorated graphene electrode," *Adv Mater*, Vol.23, No.16, 1889-1893 (2011)
- 19) Q. Cao, H. S. Kim, N. Pimparkar, J. P. Kulkarni, C. Wang, M. Shim, K. Roy, M. A. Alam and J. A. Rogers: "Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates," *Nature*, Vol.454, No.7203, 495-500 (2008)
- 20) D. M. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani and Y. Ohno: "Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits," *Nat Nanotechnol*, Vol.6, No.3, 156-161 (2011)
- 21) C. Wang, J.-C. Chien, K. Takei, T. Takahashi, J. Nah, A. M. Niknejad and A. Javey: "Extremely Bendable, High-Performance Integrated Circuits Using Semiconducting Carbon Nanotube Networks for Digital, Analog, and Radio-Frequency Applications," *Nano Lett.*, Vol.12, No.3, 1527-1533 (2012)
- 22) S. Aikawa, E. Einarsson, T. Inoue, R. Xiang, S. Chiashi, J. Shiomi, E. Nishikawa and S. Maruyama: "Simple Fabrication Technique for Field-Effect Transistor Array Using As-Grown Single-Walled Carbon Nanotubes," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.50, No.4, 04DN08 (2011)
- 23) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno: "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon

nanotubes from alcohol," *Chem. Phys. Lett.*, Vol.360, No.3-4, 229-234 (2002)

24) S. Aikawa, R. Xiang, E. Einarsson, S. Chiashi, J. Shiomi, E. Nishikawa and S. Maruyama: "Facile fabrication of all-SWNT field-effect transistors," *Nano Research*, Vol.4, No.6, 580-588 (2011)

25) S. Aikawa, E. Einarsson, T. Thurakitserree, S. Chiashi, E. Nishikawa and S. Maruyama: "Deformable transparent all-carbon-nanotube transistors," *Appl. Phys. Lett.*, Vol.100, No.6, 063502 (2012)

26) T. Takenobu, T. Takahashi, T. Kanbara, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi and Y. Iwasa: "High-performance transparent flexible transistors using carbon nanotube films," *Appl. Phys. Lett.*, Vol.88, No.3, 033511 (2006)

27) D. Bozovic, M. Bockrath, J. Hafner, C. Lieber, H. Park and M. Tinkham: "Plastic deformations in mechanically strained single-walled carbon nanotubes," *Physical Review B*, Vol.67, No.3, (2003)

(a)

オクタデシルトリクロロシラン

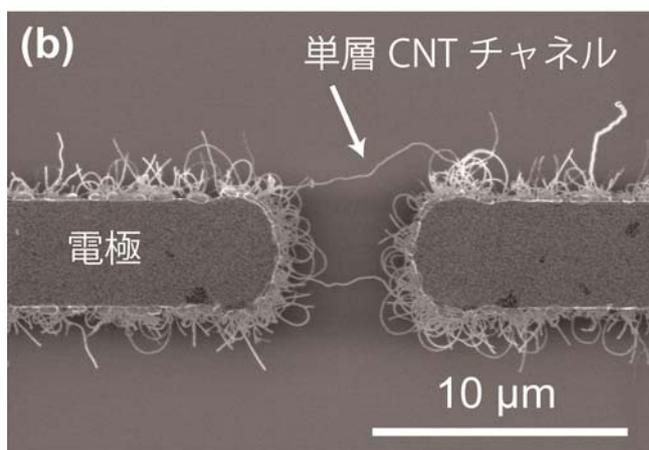
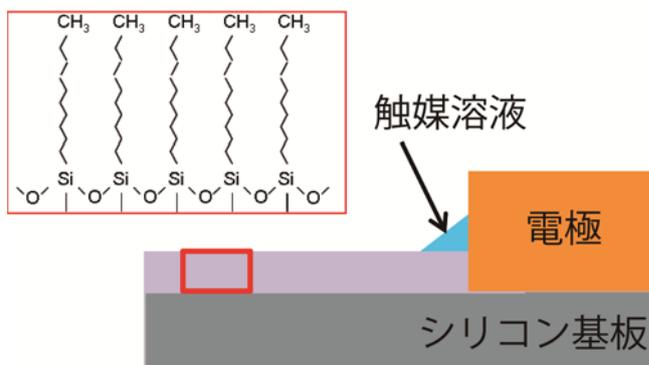


図1 (a)疎水性の自己組織化単分子膜を用いた選択的触媒溶液付着の概要図.

(b)単層 CNT 成長後のチャンネル部分の SEM 像.

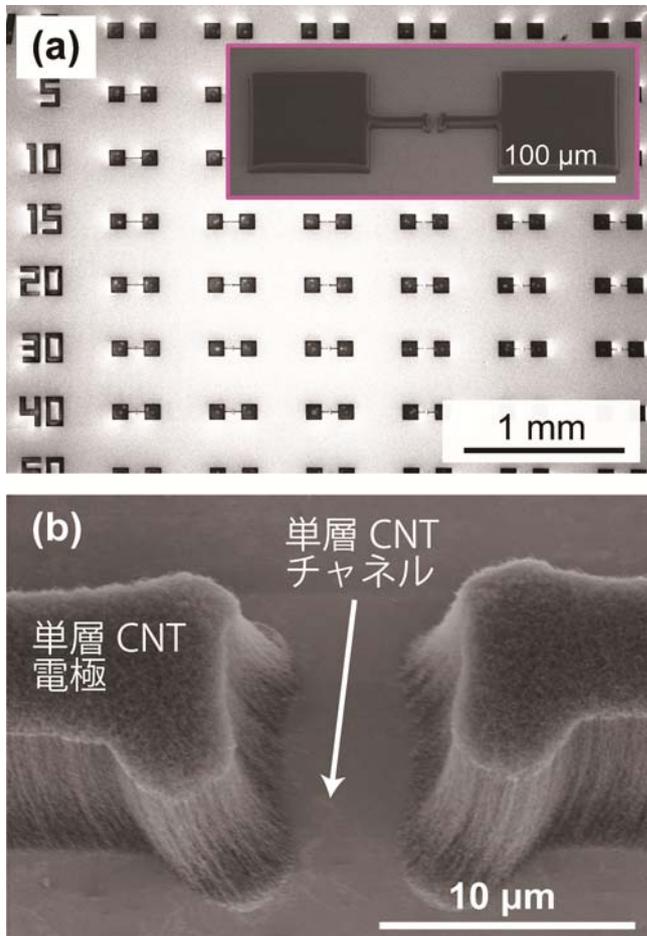


図2 Si 基板上にパターン形成された垂直配向単層 CNT 膜をソース・ドレイン電極に持つ CNT-FET(a)とチャンネル部分の拡大図(b).

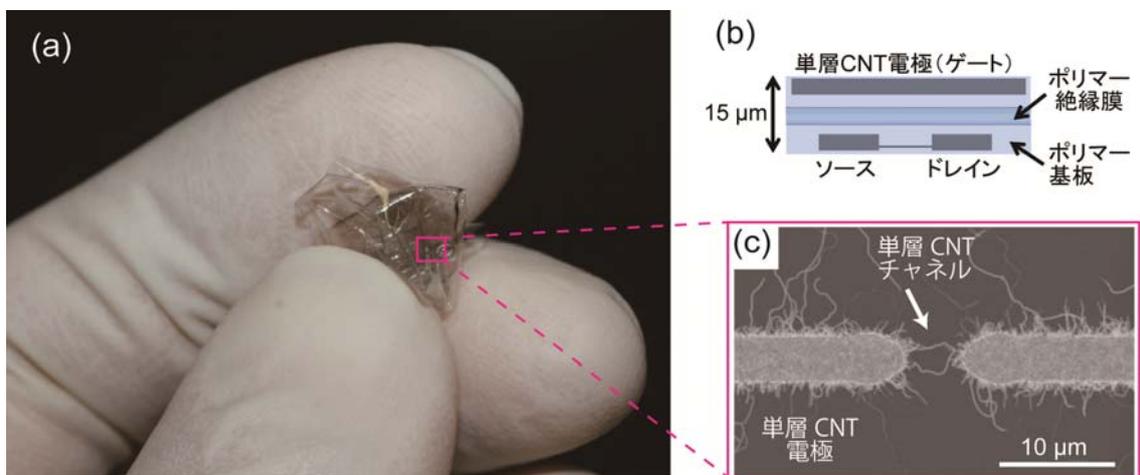


図3 (a)強く変形させても動作可能なフレキシブル CNT-FET の写真. (b)デバイスの断面概要図. (c)作製した CNT-FET のチャンネル領域の SEM 像.

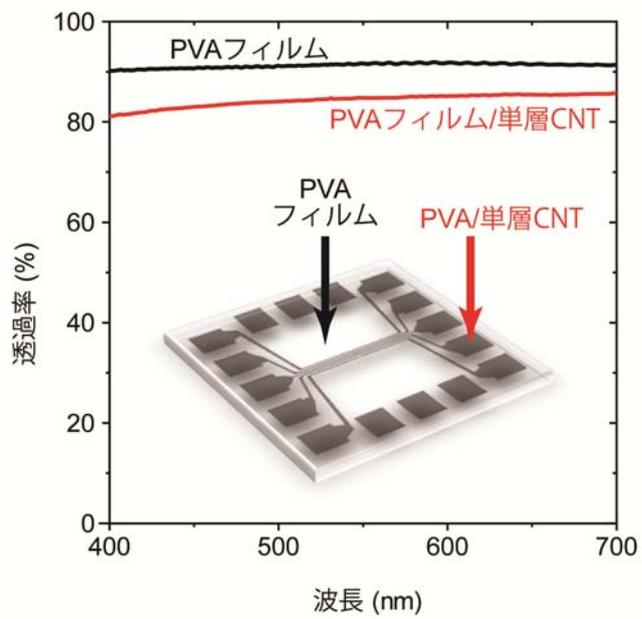


図4 可視光領域における透明フレキシブルCNT-FETの透過スペクトル.

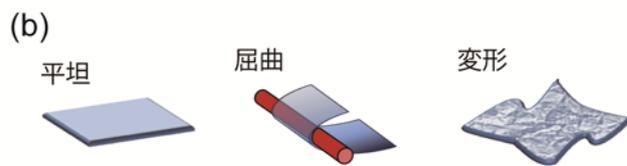
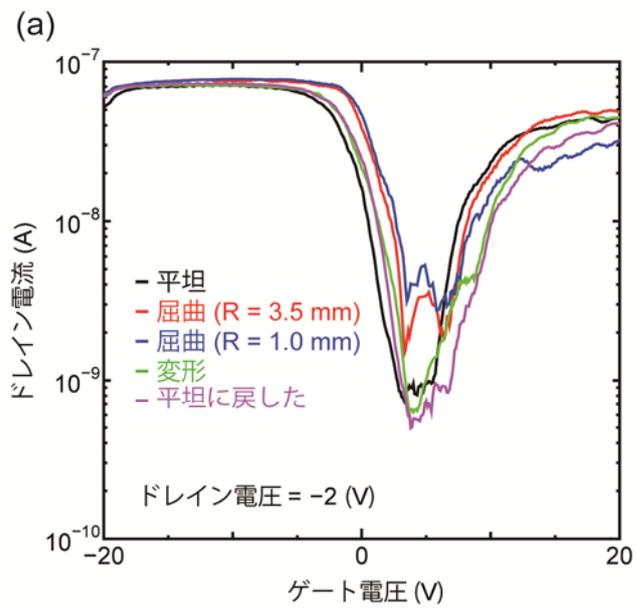


図5 (a)様々な形状でのフレキシブルトランジスタのドレイン電流—ゲート電圧特性. (b)測定時のトランジスタ形状の概要図.

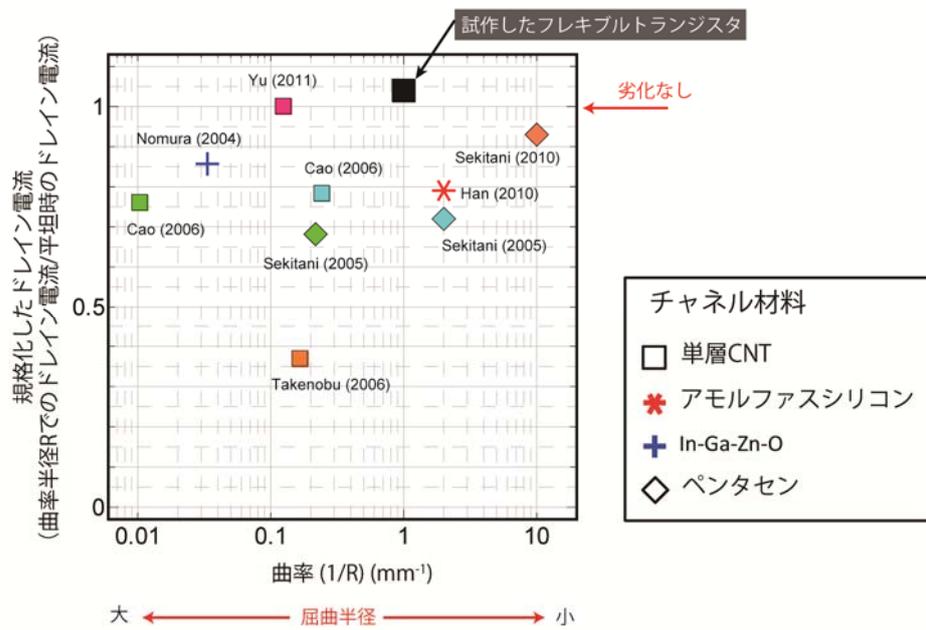


図6 屈曲特性評価の比較.

表1 試作したフレキシブル CNT-FET の特徴

	従来	本研究
	(柔軟性と透明性が不十分)	(高い柔軟性と透明性)
絶縁膜	酸化物	ポリマー
電極	金属	単層 CNT 膜
プラスチック基板の厚さ	100 μm 以上	10 μm 程度