

研究成果概要書

| | |
|---|----------------------------|
| 助成対象事業名 | 印刷プロセスに基づくフレキシブル集積回路の低電圧動作 |
| 助成対象事業者 (研究代表者名) | 国立大学法人名古屋大学 (大野雄高) |
| <p>1 事業の概要</p> <p>印刷プロセスを用いて、低電圧動作可能な薄膜トランジスタや集積回路をプラスチック基板上に実現する技術を開発する。低電圧化の方法として、細線構造への電界集中効果を利用することを提案する。具体的には、細線構造のチャネルとしてカーボンナノチューブを用い、印刷可能で信頼性の高いポリマーをゲート絶縁膜として用いる。最終的には、リング発振器等の集積回路を印刷プロセスにより作製し、低電圧動作を実証する。</p> <p>2 共同研究体制と分担内容</p> <p>研究代表者 (名古屋大学) のグループは、研究統括、印刷プロセスによる CNT FET 作製技術の構築、集積回路設計・試作・評価を担当する。共同研究者 (アールト大学) のグループは、CNT の成長と評価、特に CNT 薄膜の形態制御と半導体 CNT の優先成長技術の開発を担当する。具体的な研究項目は以下のとおりである。</p> <p>研究代表者 (名古屋大学) グループ</p> <ul style="list-style-type: none">・シミュレーションによるゲート電界集中効果の解析・ポリマーゲート絶縁膜を用いた CNT TFT の低電圧動作の実証・フレキシ印刷法によるゲート絶縁膜および電極材料の印刷条件最適化と電気的特性評価・転写・印刷技術に基づく CNT TFT の試作と特性解析・転写・印刷技術に基づくドーピング技術の確立と機能集積回路の動作実証 <p>共同研究者 (アールト大学) グループ</p> <ul style="list-style-type: none">・浮遊触媒 CVD 法に基づく高スループット CNT 薄膜形成技術の確立・CNT 薄膜のネットワーク形態制御・半導体 CNT 優先成長技術の開発・大規模集積化を目指した CNT 薄膜の高均一化 | |

3 事業の成果

本研究では、CNT TFT において、CNT の密度を適切に制御し、CNT への電界集中効果を利用することで、信頼性が高く、比較的厚さの大きい従来型ポリマー絶縁膜を用いながらも、低電圧動作可能なことを実証した。併せて、リング発振器や SRAM などの全カーボン機能集積回路においても、電源電圧 5 V と低電圧動作を実証した。低電圧動作この成果は、印刷エレクトロニクスの分野において、注目を集めている。また、高速なフレキシソ印刷技術と CNT 薄膜転写技術を組み合わせることにより、完全に非リソグラフィかつ非真空プロセスによりボトムゲート型 CNT TFT を実現した。作製した素子の移動度は $157 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、印刷型 TFT としては世界最高の値であった。印刷技術に適合可能な溶液法によるドーピング技術も開発し、これまでに報告されている n 型有機 TFT と比較して 1 桁以上高い移動度を持つ n 型 CNT TFT を実現した。

これらの成果は、名古屋大学のデバイス技術とアールト大学の CNT 成長・成膜技術が融合して初めて得られたものである。特に、世界最高性能の印刷型 CNT TFT の実現、世界初の全カーボン集積回路の実現、特性均一化技術、半導体 CNT の均一薄膜化などの成果は本国際共同研究の賜物であり、両グループは理想的な相補的な関係であったと言える。

本研究で開発した CNT の高速成長・転写技術、印刷・大気圧プラズマ処理を組み合わせた CNT 薄膜の高速パターンニング技術など、いずれも高速な印刷技術の処理時間に適合することを目的としており、今後は、個々の技術の高度化に加え、ロール・ツー・ロールプロセスを導入し、高速一貫製造を実証したい。

本研究の成果は、従来実現されていないプリント集積回路の低電圧駆動に突破口を拓くものであり、今後、印刷エレクトロニクスやフレキシブルエレクトロニクスに対する波及効果は極めて大きいものとなることが予想される。特に、本研究で導入したフレキシソ印刷はインクジェット印刷等に比べスループットが格段に高く、また、従来から液晶の配向膜の印刷などに使用されており、電子産業との親和性も高い。本研究をさらに進めて、素子特性の均一性や安定性を確保できれば、フレキシブルデバイスを低コストで広く普及させる起爆剤となることが予想される。将来的には、例えば、極限的に安価な電子ペーパーが市場に供給され、新聞や雑誌のような紙の情報媒体を置き換えることが可能となる。この点において、本研究は、フレキシブルエレクトロニクスの実現・普及に寄与するのみならず、紙のライフサイクルで放出される CO_2 の削減にも寄与するものと考えられる。以上のように、本研究の成果は、将来の情報エレクトロニクス産業を支える基盤技術となり得る卓越した成果であると言える。

個々の課題における具体的な成果は以下の通りである。

① シミュレーションによるゲート電界集中効果の解析

解析的手法により、CNT への電界集中効果を検証した。その結果、1) CNT の間隔がゲート絶縁膜の厚さより大きくなると、電界集中効果が顕著となること、2) ゲート絶縁膜の厚さの増加に従いゲート容量は低減するものの、通常の平面チャンネルと異なり、対数的に減少することを明らかにした。この計算から、例えば、印刷技術により形成される $1 \text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚いゲート絶縁膜においても、 10 nm のゲート絶縁膜の場合と比較して 40%程度のゲート容量が保持され、動作電圧の上昇が抑えられることを見出した。

② ポリマーゲート絶縁膜を用いた CNT TFT の低電圧動作の実証

シミュレーションで得られた知見に基づき、PMMA をゲート絶縁膜として用いてプラスチック基板上に CNT TFT を試作し、その電気的特性を調べた。その結果、ヒステリシスのない電流-電圧特性を得るとともに、しきい値電圧は -1 V 程度であった。また、s-factor は 0.28 V/dec であり、報告されているポリマーゲート絶縁膜を有する有機薄膜トランジスタと比較して 1 桁程度小さい値を得ており、低電圧動作を実証した。さらに、インバーターにおいても比較的低い電源電圧 (5 V) で入出力整合の取れた反転動作を実証した。

③ フレキシソ印刷法によるゲート絶縁膜および電極材料の印刷条件最適化と電気的特性評価

高速印刷法であるフレキシソ印刷により印刷可能な電極材料とゲート絶縁膜材料、およびそれら印刷材料に対して耐薬品性のある版材料を探索した。また、大気圧プラズマ技術を導入し、プラスチック基板表面を高速に親水化処理することを可能とした。その結果、電極材料としては低温焼成可能な水系銀ナノインクにおいて、最小線幅約 $60 \text{ }\mu\text{m}$ のラインを印刷可能とした。ゲート絶

縁膜については、ポリアミド酸系の絶縁材料において最小線幅約 80um を得た。

フレキシ印刷を用いて電極を形成して CNT TFT を作製した。素子特性から、印刷した銀電極とチャンネルの CNT 薄膜の接触において良好なオーミック特性が得られることを示した。移動度は $57.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、当時の印刷型 TFT ではトップクラスの値であった。

④ 浮遊触媒 CVD 法に基づく高スループット CNT 薄膜形成技術の確立

CNT 薄膜堆積プロセスについて、更なる高スループット化を検討した。まず、CNT 成長条件を検討し、成長ガスに CO_2 を添加することにより成長量が大幅に増加することを見出した。成長量の点において最適な CO_2 濃度を明らかにした。さらに、CNT を捕集するメンブレンフィルタにパターンを形成し、素子に必要な場所のみに CNT 薄膜を捕集するプロセスを開発した。これにより、CNT の使用効率は 100% となり、CNT 薄膜の捕集にかかる時間は数 10 分の 1 から数 100 分の 1 に短縮された。

⑤ CNT 薄膜のネットワーク形態制御

CNT 薄膜のキャリア移動度は CNT 間の接合形態や配向性などに依存し、様々な CNT 堆積技術により、ネットワーク形態を制御し、ネットワーク形態と CNT TFT の特性の相関を明らかにした。熱勾配捕集法において、CNT の配向性が得られるとともに高い移動度を得た。

⑥ 転写・印刷技術に基づく CNT TFT の試作と特性解析

転写による CNT 薄膜形成に加え、全素子プロセスをフレキシ印刷技術により行い、完全に非リソグラフィかつ非真空プロセスによりボトムゲート型 CNT TFT を実現した。CNT 薄膜のパターニングは、レジスト材を印刷したのち、大気圧プラズマによりエッチングすることにより、短時間で行う技術を開発した。作製した素子の移動度は $157 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、印刷型 TFT としては世界最高の値であった。

⑦ 転写・印刷技術に基づくドーピング技術の確立と機能集積回路の動作実証

ドーピング技術は集積回路実現のために重要であるが、本研究では、印刷技術に応用可能な溶液法により n 型ドーピングを実現した。n 型素子の移動度は $57 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、従来の n 型有機 TFT に比べて 1 桁以上高いものであった。なお、CNT TFT の特性はドーピングに用いる PEI 溶液の濃度に強く依存しており、濃度の最適化が重要であった。

ポリマーゲート絶縁膜を持つ CNT TFT により各種機能集積回路を構成し、低電圧動作の実証を行った。なお、本集積回路では化学的に安定性の高い CNT 薄膜を電極及び配線に用いており、世界初の全カーボン集積回路を実現している。作製した集積回路は電源電圧 5 V で動作し、本提案の有効性を実証した。リング発振器の発振周波数から導出した 1 ゲートあたりの遅延時間は金配線の場合と遜色なく、CNT 配線の寄生抵抗の影響は小さいことを明らかにした。

⑧ 半導体 CNT 優先成長技術の開発

半導体 CNT 優先成長技術については、当初計画した実験において予想通りの結果が得られず中止した。一方で、最近、急速に発展しつつある半導体/金属分離技術により、高純度な半導体 CNT が入手可能であったため、本研究では、浮遊触媒 CVD 法（気相法）で培った濾過・転写プロセスを溶液法に適応し、従来困難であった半導体 CNT の均一薄膜化を試みた。その結果、転写プロセスの再考により均一転写を実現し、CNT TFT を作製したところオン電流のばらつきは σ が 0.14、しきい値のばらつきは $\pm 0.5\text{V}$ 以内に収まっており、従来の浮遊触媒 CVD 法に比べて高い均一性を実現した。

⑨ 大規模集積化を目指した CNT 薄膜の高均一化

浮遊触媒 CVD 法による CNT TFT の特性均一化を試みた。まず、モンテカルロシミュレーションにより真性ばらつきを計算し、実デバイスのばらつきと比較したところ、実デバイスのばらつきは真性ばらつきよりも大きく、外因的な要因が支配的であることを明らかにした。パルスアーク放電による触媒微粒子形成技術を開発し、浮遊触媒 CVD に適応したところ、CNT TFT の均一性は大幅に改善され、オン電流のばらつきは σ が 0.18 となり、真性ばらつきに近い値が得られた。