

カーボンナノチューブの柔らかく丈夫なトランジスタ

関口 貴子

1. はじめに

人間の皮膚に近い柔軟性を持つウェアラブル電子デバイスの開発は、ヘルスケア・医療産業やスポーツ科学分野において、大きな可能性があり、強い関心を集めている。皮膚に近い感触を持ち、身体に密着させても違和感がないため、日常環境下や運動時の脈拍・心拍・血圧などの身体の状態を高精度に「その場」で観察することが可能になる。たとえば、医師は病院の診察室だけでなく、家や職場にいる患者の健康状態も診察することができるし、高齢者向けの施設では、寝具やソファにデバイスを埋め込むことで介護サポートや安全の監視を行うといった使い方も可能である。スポーツ応用においては、デバイス装着による違和感が測定結果に及ぼす影響を低減できるため、より正確な情報をモニタリングすることができる。患者や被験者は、衣類のようにデバイスを装着するだけである。スマートフォンやタブレットの急速な普及により、私たちの生活が大きく変化したように、人間の皮膚のように柔軟なウェアラブルデバイスも、私たちを取り巻く環境を激変させる可能性を持つ。

ウェアラブルデバイスは、持ち運ぶのではなく「身につける」ため、小型・軽量・低消費電力といった従来の携帯機器に要求された機能に加えて、引っ張ったり、曲げたり、ねじったりしても性能が変わらないことが要求される。近年、柔軟なセンサーやシステムが続々と開発される中、センサーよりも必要な部材が多いトランジスタの開発はやや遅れ気味である。しかしながらトランジスタは電流増幅ができるため、デバイスの大面積化やシステム化には不可欠である。トランジスタは導電性の電極、半導体のチャンネル、スイッチングするための絶縁層からなり、従来は金属、酸化物のような硬い材料が使われていた。柔軟性を実現するために、デバイスを波型形状や網目形状に加工する方法¹⁻⁴⁾や、有機分子材料やナノカーボン材料のエレクトロニクス応用⁵⁻⁷⁾が試みられているが、柔らかい部材のみで構成されたトランジスタの開発例は少ない。皮膚と同等レベルの柔軟性の実現には、すべての部材が一体化して変形することが必要であるため、柔らかい材料のみのトランジスタ開発が望まれる。本稿では、カーボンナノチューブ (CNT) とゴム、

ゲルを組み合わせることで柔軟性を実現したCNTトランジスタを紹介する。

2. CNTの電子物性とトランジスタ応用

CNTは二次元状の炭素の六員環ネットワーク (グラフェンシート) を丸めた円筒状の物質であり、グラフェンシート1層からなるものを単層CNT、複数の層からなるものを多層CNTという^{8,9)}。CNTはシートの巻き方 (カイラリティ) によって電気的性質が変わり、半導体型と金属型に分かれる。炭素原子の配列によって半導体型と金属型の両方の特性を持ちうることは、CNTの特色の一つであり、トランジスタ応用では、それぞれチャンネルと電極の二つの使い道が検討されている。半導体型のバンドギャップ (価電子帯と伝導帯のエネルギー差) はCNTの直径に反比例することから、CNTの直径制御が可能になれば、光通信に使用される波長範囲に対応できるため、光デバイス応用の可能性も秘めている。また、CNTはシリコンよりも1桁近く高い電子移動度を持つ。このため半導体型のCNTをトランジスタのチャンネルに用いることで、高速スイッチングや低電圧駆動による消費電力の低減が可能になる。またCNTは電子・正孔ともに移動度が高いため、CMOS集積回路の高性能化への期待も高い^{10,11)}。

以上のような特異な電子物性により、電子デバイス用途におけるCNTへの期待は大きく幅広い。しかしながら実用化に向けては、半導体型CNTと金属型CNTの分離や、CNTと電極の接触抵抗の低減といったさまざまな課題が残る。既存の合成技術では、半導体型CNTのみを選択的に合成することができないため、合成後に電気的・化学的性質の違いを利用してCNTを金属型と半導体型に分離する必要がある。これまでさまざまな方法が提案されており、たとえばゲルカラムを用いた安価で高効率・高純度の分離方法 (本特集, 田中)^{12,13)}や、金属型CNTに電流を流して破壊する方法¹⁴⁾などが報告されている。後者の方法で得られたCNTを用いて、2013年にスタンフォード大学の研究グループが178個のCNTトランジスタを搭載したプロセッサの動作を実証している¹⁴⁾。接触抵抗については、一次元的構造のCNTは電極と線や点でしか接触しないため接触抵抗の

低減が必須の課題であるが、最近ではIBMの研究グループがモリブデン電極とCNTの界面にカーバイドを形成することで接触抵抗の大幅低減が可能であることを発表している¹⁵⁾。

3. CNTの機械特性と フレキシブルエレクトロニクス応用

電気特性だけではなく、優れた機械特性を併せ持つこともCNTの特徴である。CNTの炭素原子同士の結合は sp^2 混成軌道による共有結合であるため、欠陥のない理想的な構造のCNTの比強度は鋼の20倍ともいわれている。またCNTは一次元物質でアスペクト比（縦横比）が大きい糸のような形状を持つためフレキシビリティに優れ、曲げても電気特性がほとんど変化しない。このような特性から、タッチパネル、電子ペーパー、太陽電池の電極など、優れた屈曲性が要求されるフレキシブルなディスプレイ、透明電極、トランジスタのチャンネル材として着目されている。

CNTのフレキシブルエレクトロニクス応用については、溶液中で分散したCNTを塗布・印刷する技術や、リソグラフィによるパターンニングを組み合わせたCNTの選択的配置といったような要素技術の開発が進んでおり、ウェアスケールでの集積化や、センサーと有機ディスプレイを組み合わせたシステム化が国際学術誌で報告されている¹⁶⁻²⁰⁾。また、Sunらは電極とチャンネルの両方にCNTを用いたオールCNT透明トランジスタを開発しており、CNTトランジスタの屈曲性も実証している²⁰⁾。

CNTはゴムを組み合わせることで、大きな伸縮下でも高い導電性を維持することが可能である。湿式分散したCNTをゴムや樹脂と複合化する場合、CNTは絡まり合った糸のような網目構造を形成することが知られているが、CNTの網目構造はマジックハンドと同様の原理で伸縮性を示す。このため大きな歪を加えても導電パスが保たれる。関谷らは単層CNTとフッ

素ゴムの複合材料でプリント配線を作製し、有機トランジスタと組み合わせることで伸縮自在なシート状の有機ELディスプレイの開発に成功している^{6,7)}。

4. ゴムのような伸縮性を持つ ウェアラブル用途トランジスタの開発

従来のトランジスタには、半導体材料であるシリコンやGaAs、絶縁材料である SiO_2 や Al_2O_3 、導体である金属などが用いられてきたが、これらの材料はすべて硬く、曲げたり伸ばしたりすることができない。このためウェアラブル用途向けの柔軟なトランジスタを作製するためによく用いられるのは薄型化やアコーディオンのような波型構造に加工する方法である¹⁻⁴⁾。Chaeらは波状構造の Al_2O_3 をゲート絶縁膜として用いることで、CNTをチャンネルとするトランジスタを作製し、20%の伸びを加えてもトランジスタが動作することを実証した³⁾。また高橋らは、ポリイミド基板をハニカム構造に加工することで、CNTのチャンネル、セラミックのゲート絶縁膜、金属の配線という組合せのトランジスタの伸縮性を実証している⁴⁾。これらの報告は、硬い素材であっても、構造設計によって伸縮性の実現が可能であることを示している。しかしながら既存のトランジスタと同じ材料を用いることで高性能が期待できるという利点がある一方で、許容しなければならない負荷が複雑になるほど、より複雑な構造設計が必要になるという欠点がある。これに対して、筆者らのグループでは、柔軟性の高い材料のみでトランジスタを形成することで、ストレッチャブルなトランジスタを実現した(図1)。

筆者らが開発したのは、単層CNT・ゴム・ゲルという柔軟性のある材料で構成されたトランジスタである。図2にトランジスタの模式図を示す。チャンネルには、改良直噴熱分解合成法（eDIPS法）で合成した結晶性が高い単層CNTを半導体型と金属型に分離したものをを用い

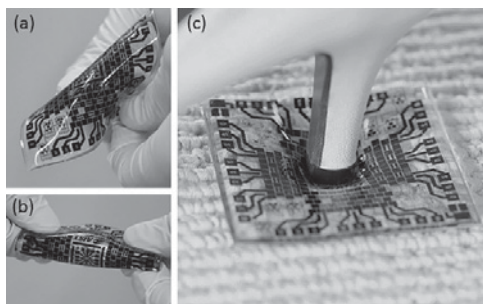


図1. さまざまな機械負荷を加えたCNTゴムトランジスタの外観。(a) (b) 曲げ、(c) ハイヒールからの圧力。

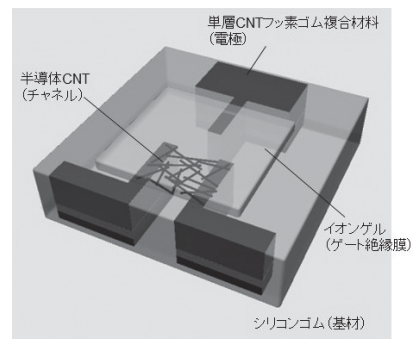


図2. CNTゴムトランジスタの模式図

ており、半導体型CNTの濃度は95 wt%である²¹⁾。ソース・ドレイン・ゲート電極には、スーパーグロース法で合成した単層CNTとフッ素ゴムの複合材料を用いている²²⁾。スーパーグロース単層CNTは長尺で高純度であるため、ゴムとの複合化でフィラーとして用いた場合、伸縮性と高導電性に優れることが特徴である。ゲート絶縁膜には機械的強度が高く自立膜としての取扱いが可能なイオンゲル [共重合体ポリマー (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)), イオン液体 (1-ethyl-3-methylimidazolium, bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, EMIM-TFSI)] を用いた²³⁾。基材は市販のシリコンゴム [poly(dimethylsiloxane), PDMS] である。

このトランジスタの特徴は、すべての部材が柔軟であるために、トランジスタ自体がゴムのような柔らかさを持つことである(図1)。図3はトランジスタならびにその構成材料の変形しやすさと伸びやすさを、金属、プラスチック、衣類と比較したものである。横軸のヤング率は材料を変形するのに要する力であり、硬さや柔らかさの指標となる。縦軸の許容弾性ひずみ量は材料が可逆変形を維持できる最大のひずみ量であり、伸びやすさの指標となる。図3は、CNT、ゴム、ゲルのトランジスタならびにその構成材料が、ゴムや衣類と同等以上の柔軟性と伸縮性を持つことを示している。

このことは「身体や衣類に貼り付ける」「寝具やソファに埋め込む」といったウェアラブル用途を想定した場合に特に重要である。硬い材料が含まれると、装着したときの違和感につながるだけでなく、硬い部材と柔らかい部材の界面は、応力やひずみの集中による剥離や破壊の起点になりやすい。柔らかい部材のみを用いれば、すべての部材が一体化して変形できるため、皮膚や関節の動きに合わせてトランジスタも変形し、着け心地の良さを実現できる。また、使用中に曲げ・引っ張り・ねじり・圧力・衝撃といったさまざまな負荷が加わっても、界面

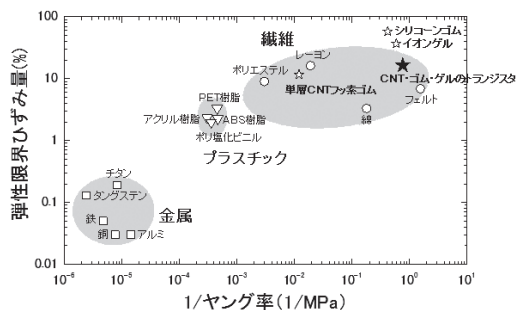


図3. CNTゴムトランジスタとその構成材料、金属、プラスチック、繊維の機械的特性比較。

での剥離や破壊が起こりにくく、ゴムのように荷重や衝撃を吸収緩和できるため、使用中の負荷にも十分耐えられる丈夫さを持つことができる。

図4は、引っ張り・圧縮を加えた前後のトランジスタ性能である。100%の引っ張り、4 MPaの圧縮までトランジスタが正常な動作を維持していることを示している。人間の関節の収縮は最大で約80%であると言われており、100%の引張りに対する耐性があれば、人間の身体に密着するような高い伸縮性が求められる用途にも対応できる。また4 MPaの圧力に耐えることができれば、日常で想定される負荷には十分耐えられる。日常環境でもっとも厳しい負荷はハイヒールからの圧力(約2.5 MPa)であると言われている。単層CNT、ゴム、ゲルからなるトランジスタは、ハイヒールで踏む前後で性能はほとんど変わらない(図5 (a))。図5 (b)は、トランジスタを折り畳む前後のトランジスタ特性であるが、負荷前後でトランジスタ特性は変化しない。これらの結果は、このトランジスタを、曲げたり、折り畳んだり、引っ張ったり、圧縮したりというように、衣類のように扱えることを示している。

筆者らが開発したような、すべての部材が柔軟なトランジスタの報告例は多くない。これは伸縮下でも電気特性を維持できる材料が少なく、さらにトランジスタの新規開発は塗布・印刷・パターニングなどのプロセス開発を伴うためである。筆者らのグループは2015年にCNT、フッ素ゴム、イオンゲルを用いたトランジスタを開発し

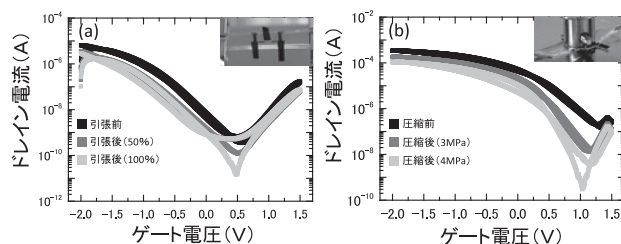


図4. (a) 引張、(b) 圧縮前後のCNTゴムトランジスタ特性

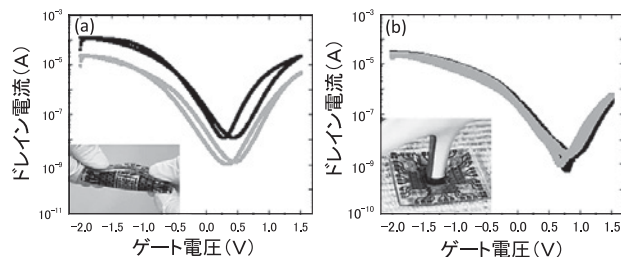


図5. (a) 折り畳み、(b) ハイヒールでの踏みつけ前後のCNTゴムトランジスタ特性

たが²⁴⁾、筆者らと同時期に Chortos らが熱可塑性ポリウレタンとCNTのトランジスタを開発している²⁵⁾。

おわりに

半導体トランジスタにおけるCNTの応用範囲は広い。CNTは半導体トランジスタの高性能化や低消費電力化のみならず、皮膚に近い柔軟性をもたらすため、それらを身に付けたり、寝具に埋め込んだりすることで、健康状態を管理するヘルスケア・医療用途向けのデバイスが実現する可能性がある。CNTトランジスタの実用化にはまだ課題が多いものの、技術開発は日々着実に進んでおり、今後は量産レベルでの製造技術、品質を保証する技術の開発、集積化、センサーやディスプレイなどとのインテグレーションへの取組みなど、用途に応じて異なるレベルでの技術開発が要求されてくると考えられる。

謝 辞

本研究開発の一部は、国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業チーム型研究（CREST）「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」研究領域における研究課題「自己組織プロセスにより創製された機能性・複合CNT素子による柔らかいナノMEMSデバイス」(平成21～25年度)の支援を受けて行った。

文 献

- 1) Kim, D. H. *et al.*: *Science*, **320**, 507 (2008).
- 2) Kaltenbrunner, M. *et al.*: *Nature*, **499**, 458 (2013).
- 3) Chae, S. H. *et al.*: *Nat. Mater.*, **12**, 403 (2013).
- 4) Takahashi, T. *et al.*: *Nano Lett.*, **11**, 5408 (2011).
- 5) Shin, M. *et al.*: *Adv. Mater.*, **26**, 3706 (2014).
- 6) Sekitani, T. *et al.*: *Science*, **321**, 1468 (2008).
- 7) Sekitani, T. *et al.*: *Nat. Mater.*, **8**, 494 (2009).
- 8) Iijima, S. *et al.*: *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 9) Iijima, S. *et al.*: *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 10) Durkop T. *et al.*: *Nano Lett.*, **4**, 35 (2004).
- 11) Sun, D. M. *et al.*: *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 156 (2011).
- 12) Tanaka, T. *et al.*: *Appl. Phys. Express*, **2**, 125002 (2009).
- 13) Liu, H. *et al.*: *Nat. Commun.*, **2**, 309 (2011).
- 14) Shulaker, M. M. *et al.*: *Nature*, **501**, 526 (2013).
- 15) Cao, Q. *et al.*: *Science*, **350**, 68 (2015).
- 16) Wang, C. *et al.*: *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2592 (2013).
- 17) Snow, E. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 3 (2005).
- 18) Cao, Q. *et al.*: *Nature*, **454**, 495 (2008).
- 19) Sun, D-M. *et al.*: *Nat. Commun.*, **4**, 156 (2013).
- 20) Xu, F. *et al.*: *Nano Lett.*, **14**, 682 (2014).
- 21) Lee, K. H. *et al.*: *Adv. Mater.*, **24**, 4457 (2012).
- 22) Ha, M. *et al.*: *ACS Nano*, **4**, 4388 (2010).
- 23) Okimoto, H. *et al.*: *Adv. Mater.*, **22**, 3981 (2010).
- 24) Sekiguchi, A. *et al.*: *Nano Lett.*, **15**, 5716 (2015).
- 25) Chortos, A. *et al.*: *Adv. Mater.*, **28**, 441 (2015).