

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656195

研究課題名(和文) ナノカーボンネットワークの電子物理解明とその応用

研究課題名(英文) Investigation of electrical properties of nano-carbon networks and their applications to electronics

研究代表者

佐野 栄一 (SANO, EIICHI)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・教授

研究者番号：10333650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：単層CNTネットワークにより形成された薄膜トランジスタ(TFT)について、ゲートによる電界制御とCNT-CNT間トンネル伝導を考慮した簡単なTFTドレイン電流モデルを考案した。モデルは試作したTFTのドレイン電流実測値とよく一致し、その妥当性を検証した。単一シートで高い吸収率を実現するために要求される材料の複素誘電率を検討し、空隙率が大きい不織布をCNT分散液で染色する方法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotubes (CNTs) have been attracting much attention due to wide application areas thanks to their excellent electric, mechanical, and thermal properties. We presented a simple model for the drain current of CNT network thin-film transistors (TFTs) operated in the linear region. The model was based on the gate electrostatics and the continuity condition of the currents through CNT and CNT-CNT tunnel junction. The model was evaluated by comparing its calculations to experimentally measured drain current and low frequency ( $1/f$ ) noise parameters. It provides useful information to improve the TFT performance. We calculated the complex permittivity of materials required to achieve a single-layer electromagnetic absorber with a high absorption coefficient in the 60-GHz band. On the basis of the findings, we developed three types of nonwoven fabrics with high porosity in which the fibers were coated with multiwalled carbon nanotubes.

研究分野：半導体集積回路

キーワード：ナノカーボン 炭素ナノチューブ 電子伝導 複素誘電率 薄膜トランジスタ 複合材料 電磁波 吸収体

1. 研究開始当初の背景

(1) 無数のカーボンナノチューブ(CNT)が形成するナノカーボンネットワークは極めて大きな導電率と誘電率を有し、透明導電シート、太陽電池やキャパシタ用電極、薄膜トランジスタ(TFT)のチャネル材料、電磁波吸収シートなど広い分野への応用が期待されている。それぞれの応用分野に適した物性値を実現するためには、ナノカーボンネットワーク内の電子伝導機構や誘電率決定機構を理解することが必要である。しかしながら、(a) 電子伝導機構として、局在電子のホッピング(VRH: Variable Range Hopping)と揺らぎ誘起トンネル(FIT: Fluctuation-induced Tunneling)が提案されているが、ナノカーボンネットワークの作製条件と伝導機構の関係は明確になっていない。(b) 誘電率について Briggeman の有効媒質モデル近似が提案されているが、十分な精度を与えない、という課題があった。

(2) 電子伝導機構および誘電率決定機構を解明すれば、材料設計の自由度向上や効率化が達成できるだけでなく、特異なネットワーク構造を利用した新たなナノ情報処理方法の創出に繋がるもの着想に至った。また、これまでのCNT複合材料は実部、虚部ともに300を超える大きな比誘電率を示すが、このままでは電磁波シールドなどには応用できず、新たな設計思想が必要であるとの結論に至った。

2. 研究の目的

(1) ナノカーボンネットワークの電子伝導機構および電磁波応答機構を解明する。

(2) 表面プラズモンポラリトンやフォトニック結晶などの人工材料設計思想に基づいた電磁波シールドやプリント基板雑音低減などのEMC用材料の構成を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) これまで種々CNT複合材料の導電率の温度依存性の測定結果から、CNTネットワークの電気伝導がCNT-CNT間接合の揺らぎ誘起トンネル現象(FIT)により決定されると推定している。CNT-CNT間接合幅を縮小することによる低抵抗化を試み、この推定を検証する。

(2) CNT-CNT間の相互作用も考慮にいれてCNTを配置し、トンネル電流とキャパシタンスを厳密に計算するという新しいモンテカルロ手法により、ナノネットワークの電子伝導機構および誘電率決定機構を解明する。

(3) 表面プラズモンポラリトン(SPP)、フォトニック結晶、メタマテリアルなどの人工材料設計技術と融合して、新規材料設計法を提案する。

4. 研究成果

(1) 紫外線硬化樹脂を用いた簡単なプレス加工により単層CNTネットワーク内のCNT-CNT接合距離を短縮することを試みた。導電率の温度依存性を測定した結果、FITモデルで説明できた。抽出した接合パラメータを図1に示す。この加工法により接合距離を短縮でき、シート抵抗が2000 Ω/sqから200 Ω/sqに一桁低減した。この結果は、FIT伝導という推定を支持するものであるとともに、ITOに替わる透明導電シートへの応用も視野にはいるものである。

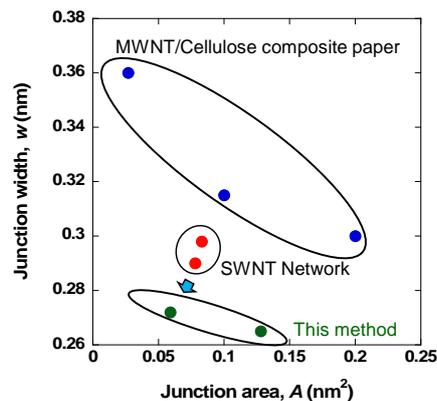


図1. CNTネットワークの接合パラメータ

(2) 当初計画における厳密なモンテカルロ計算のかわりに図2の挿入図に示す簡単なTFTモデルを考察した。このモデルでは、(a) CNTの状態密度とフェルミ分布関数によりキャリア密度を計算。(b) 三次元ポアソン方程式を数値計算し、ゲート電圧に対するCNT-CNT間の電位差の変化を表す近似式を求める。(c) 電荷中性条件によりCNTのポテンシャルを決定する。(d) 上記(b)のCNT-CNT間の電位差を考慮したCNT-CNT間トンネル電流とCNT中の電流とが等しくなるようにフェルミ準位を決定する。図2に示すように、半導体率99%のCNT分散液を用いて試作したTFTのドレイン電流-ゲート電圧特性の実験値と計算値は良く一致した。

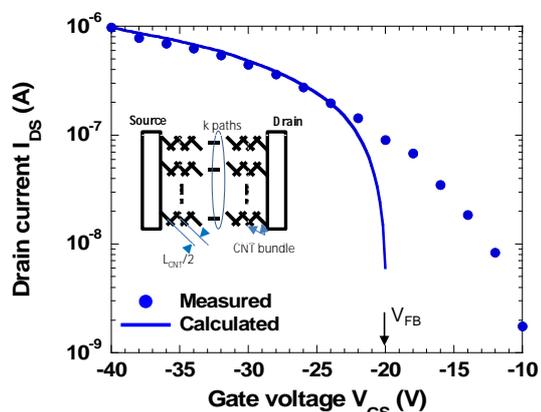


図2. ドレイン電流-ゲート電圧特性の実験値との比較

このモデルから、TFTの動作はゲート電圧によるCNT-CNT間の電位差の変化ではなくフェルミ準位の変調が主要因であることが明確となった。また、TFTの実効移動度を大きくするためには、導電パス中のCNT-CNT接合の数を極力減らすことが重要であることがわかった。

(3) 上記のTFTについて、低周波領域の雑音を測定した。図3に示すように、低周波雑音は明瞭な $1/f$ 特性を示した。移動度揺らぎを雑音の要因とするHoogeのモデルにより考察した結果、上記TFTドレイン電流モデルによるキャリア数をもとに計算したHooge定数は $1.3 \times 10^{-3}$  to  $3.0 \times 10^{-3}$ の範囲にあり、Hoogeの経験値に近いことがわかった。理論的にはサンプルの次元に係わらず雑音定数 $A$ /抵抗 $R$ はサンプル長(FETの場合はゲート長)の2乗に反比例するはずである。しかしながら、これまでCNT TFTでは1.3乗に反比例するという結果(図4の点線)が得られていた。図4に示すように、本研究結果は2乗に反比例しており、理論と整合するものであった。

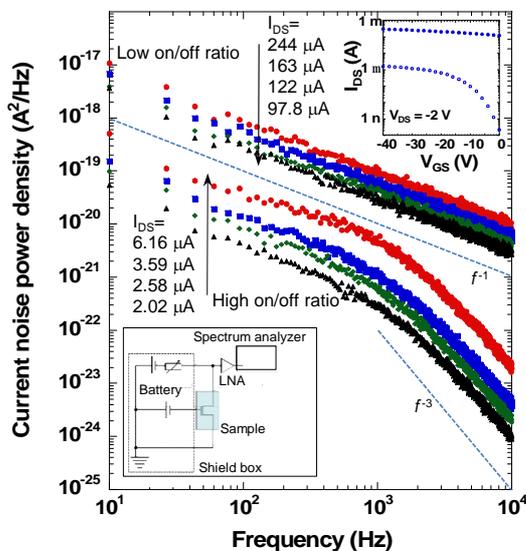


図3. TFTの低周波雑音

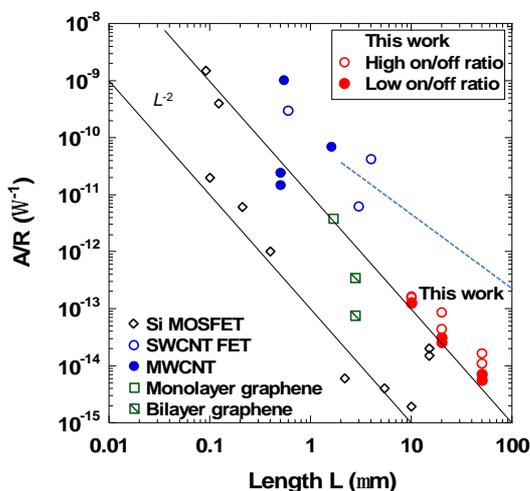


図4. A/Rのサンプル長依存性

(4) 一枚のシートで良好な電磁波吸収特性を実現することは、製造や廃棄コストの観点から理想的と言える。そのために材料に要求される電磁特性を考察した。厚さ5 mmの導電性シートについて、多重反射を考慮して60 GHzにおける電磁波吸収率を計算した結果を図5に示す。これより、90%以上の吸収率を実現するためには、比誘電率の実部は1に近く、導電率は3 S/m程度であることが必要であることがわかる。同図には12 GHz以上で測定され、文献で報告されているCNT複合材料の値を示すが、最適領域から外れている。上記の要求特性を実現する素材として、空隙率が大きい不織布に注目した。厚さ5 mm、空隙率95%のポリエステル(PET)不織布を多層CNT分散液で浸染し、絞り機にかけた後、90°Cにて乾燥させた。ネットワークアナライザを用いて、導波管法により透過・反射特性を測定し、吸収率を求めた。結果を図6に示す。60 GHzにおいて95%を超える高い吸収率が得られた。また、市販の材料定数算出ソフトにより誘電率を求めた結果を図5に示した。最適条件に近いものが得られている。

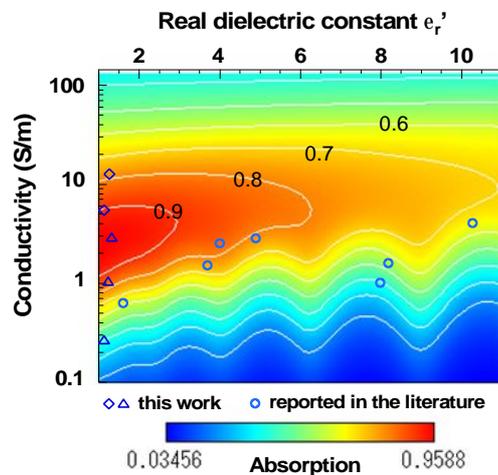


図5. 比誘電率-導電率平面における電磁波吸収率の等高線

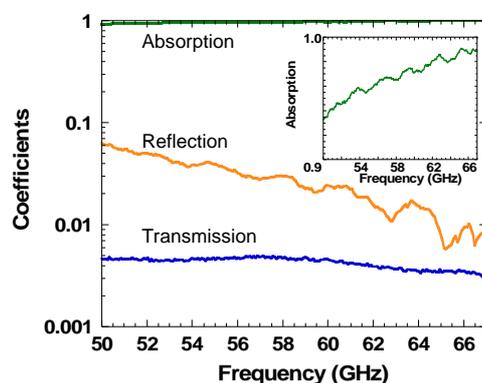


図6. 導波管法により測定した透過・反射・吸収特性

(5) 上記のCNT塗布不織布の複素誘電率を

図 7 に示す。図中の実線は Drude-Lorentz および Maxwell-Garnett モデルによる計算結果、破線は  $\epsilon_r'' = \sigma / (\omega \epsilon_0)$  より 60 GHz における導電率  $\sigma$  を求めて (2.87 S/m) 計算した虚部である。測定と計算は良く一致している。当初計画した複雑なモンテカルロ計算を行わなくても CNT を Drude-Lorentz モデルにより適切にモデル化すれば CNT 複合材料の複素誘電率を Maxwell-Garnett モデルで推定できることを示した。

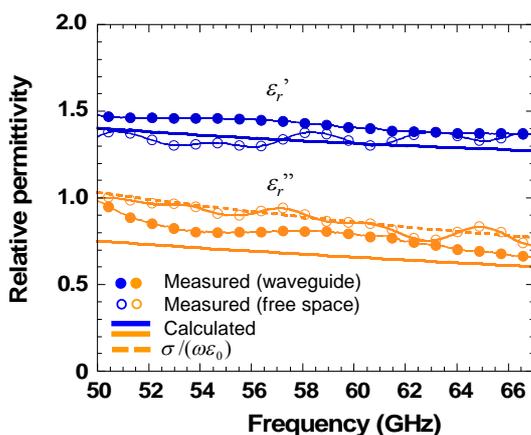


図 7. 複素誘電率の周波数依存性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

佐野栄一, 秋庭英治, “CNT 塗布不織布のマイクロ波帯電磁波吸収特性”, 2015 信学会総合大会予稿, C-10-13, 2015. 査読無

T. Tanaka and E. Sano, “Low-frequency noise in carbon nanotube network thin-film transistors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 090302-1-3, 2014. 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.53.090302

E. Sano and E. Akiba, “Electromagnetic absorbing materials using nonwoven fabrics coated with multi-walled carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 78, pp. 463-468, 2014. 査読有

DOI: 10.1016/j.carbon.2014.07.027

E. Sano and T. Tanaka, “A simple drain current model for single-walled carbon nanotube network thin-film transistors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, pp. 154507-1-6, 2014. 査読有

DOI: 10.1063/1.4871775

佐野栄一, 秋庭英治, “CNT 塗布不織布の 60GHz 帯電磁波吸収特性”, 2014 信学会エレクトロニクスソサイエティ大会予稿, C-10-4, 2014. 査読無

佐野栄一, 田中 朋, “カーボンナノチューブ薄膜トランジスタのドレイン電流モ

デル”, 2014 信学会総合大会予稿, C-10-4, 2014. 査読無

田中 朋, 佐野栄一, “カーボンナノチューブネットワーク TFT の低周波雑音特性”, 2014 信学会総合大会予稿, C-10-3, 2014. 査読無

川内偉博, 佐野栄一, “マイクロ波・ミリ波領域における CNT 分散材料の誘電率評価”, 2014 信学会総合大会予稿, C-10-2, 2014. 査読無

田中朋, 佐野栄一, “カーボンナノチューブ TFT の試作と評価”, 信学技報, vol. 113, no. 449, pp. 7-12, 2014. 査読無

田中朋, 佐野栄一, “カーボンナノチューブネットワーク TFT の特性”, 2013 信学会エレクトロニクスソサイエティ大会予稿, C-10-3, 2013. 査読無

綿貫雄仁, 田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “CNT 添加カーボンファイバの電気的特性”, 信学技報, vol. 112, no. 445, pp. 83-88, 2013. 査読無

綿貫雄仁, 田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “炭素繊維および CNT 添加炭素繊維の低周波雑音(その 2)”, 2013 信学会総合大会予稿, C-10-3, 2013. 査読無

田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “CNT Buckypaper の伝導機構”, 2013 信学会総合大会予稿, C-10-2, 2013. 査読無

T. Tanaka, K. Mori, E. Sano, B. Fugetsu, and H. Yu, “The Luttinger-liquid behavior in single-walled carbon nanotube networks,” *Physica E*, vol. 44, no. 6, pp. 997-1001, 2012. 査読有

DOI: 10.1016/j.physe.2010.12.006

田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “プレス加工カーボンナノチューブネットワークの低周波雑音”, 2012 信学会ソサイエティ大会予稿, C-10-7, 2012. 査読無

綿貫雄仁, 田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “カーボンファイバおよび CNT 添加カーボンファイバの低周波雑音”, 2012 信学会ソサイエティ大会予稿, C-10-6, 2012. 査読無

[学会発表] (計 14 件)

佐野栄一, 秋庭英治, “CNT 塗布不織布のマイクロ波帯電磁波吸収特性”, 2015 信学会総合大会 (立命館大学, 草津), 2015年3月11日.

佐野栄一, 秋庭英治, “CNT 塗布不織布の 60GHz 帯電磁波吸収特性”, 2014 信学会エレクトロニクスソサイエティ大会 (徳島大学, 徳島), 2014年9月24日.

E. Sano, “Electrical properties and applications of carbon nanotube composites (invited),” *The 6th IEEE International Nanoelectronics Conference 2014 (Hokkaido University, Sapporo, Japan)*, July 29, 2014.

佐野栄一, 田中 朋, “カーボンナノチュ

ーブ薄膜トランジスタのドレイン電流モデル”, 2014 信学会総合大会 (新潟大学, 新潟), 2014 年 3 月 20 日.

田中 朋, 佐野栄一, “カーボンナノチューブネットワーク TFT の低周波雑音特性”, 2014 信学会総合大会 (新潟大学, 新潟), 2014 年 3 月 20 日.

川内偉博, 佐野栄一, “マイクロ波・ミリ波領域における CNT 分散材料の誘電率評価”, 2014 信学会総合大会 (新潟大学, 新潟), 2014 年 3 月 20 日.

田中朋, 佐野栄一, “カーボンナノチューブ TFT の試作と評価”, 信学会電子デバイス研究会 (北海道大学, 北海道), 2014 年 2 月 27 日.

田中朋, 佐野栄一, “カーボンナノチューブネットワーク TFT の特性”, 2013 信学会エレクトロニクスソサイエティ大会 (福岡工業大学, 福岡), 2013 年 9 月 17 日.

綿貴雄仁, 田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “炭素繊維および CNT 添加炭素繊維の低周波雑音(その 2)”, 2013 信学会総合大会 (岐阜大学, 岐阜), 2013 年 3 月 21 日.

田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “CNT Buckypaper の伝導機構”, 2013 信学会総合大会 (岐阜大学, 岐阜), 2013 年 3 月 21 日.

綿貴雄仁, 田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “CNT 添加カーボンファイバの電気的特性”, 信学会電子デバイス研究会 (北海道大学, 北海道), 2013 年 2 月 28 日.

田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “プレス加工カーボンナノチューブネットワークの低周波雑音”, 2012 信学会ソサイエティ大会 (富山大学, 富山), 2012 年 9 月 11 日.

綿貴雄仁, 田中朋, 佐野栄一, 古月文志, “カーボンファイバおよび CNT 添加カーボンファイバの低周波雑音”, 2012 信学会ソサイエティ大会 (富山大学, 富山), 2012 年 9 月 11 日.

T. Tanaka, E. Sano, and B. Fugetsu, “Carbon nanotube network with reduced sheet resistance,” *EMRS* (Warsaw, Poland), Sept. 18, 2012.

#### [ 図書 ] (計 1 件)

E. Sano, T. Tanaka, and M. Imai, “Fabrication and characterization of carbon nanotube/cellulose composite paper,” in *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application Volume B: Carbon Nanotube Based Polymer Composites*, K. K. Kar, J. K. Pandey, and S. K. Rana, Eds, Springer, 2015, pp. 195-211.

#### [ その他 ]

ホームページ等

<http://www.rciqe.hokudai.ac.jp/thz/index.html>

<http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/index.jsp>

#### 6 . 研究組織

##### (1) 研究代表者

佐野 栄一 (SANO Eiichi)  
北海道大学・量子集積エレクトロニクス  
研究センター・教授  
研究者番号：10333650

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：