

カーボンナノチューブネットワークの伝導メカニズムの解明

The study on the transition mechanism of carbon nanotube networks

(応用物理学会推薦)

代表研究者 産業技術総合研究所 栗原 有紀 AIST Yuki KUWAHARA

Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have been investigated for the application of thin film transistors (TFTs) due to their excellent transport properties. To improve device performance, it is important to understand the conduction mechanism including correlation with SWCNT structures. However, the relationship between the device performance and structural properties of SWCNTs has not yet been fully explored. In this work, we have reported a detailed study of SWCNT-TFTs from the view point of SWCNT lengths, where SWCNT length was precisely sorted by using size exclusion chromatography (SEC). Higher device performances were obtained in longer SWCNTs and it was found that the average length of the SWCNTs is an important factor to determine the device performance. Furthermore, we found that the on-current shows the similar dependences among the different lengths that follows the percolation theory well. On the other hand, the behavior of off-state, such as the off-current and on/off ratio, showed a deviation from the percolation theory.

研究目的

カーボンナノチューブは、グラフェンシートを円筒状に丸めた直径 1 nm 程度のナノカーボン物質である。優れた電気伝導特性を有しており、次世代のエレクトロニクス材料として期待が高まっている。合成したカーボンナノチューブは、一般的に金属と半導体 1 : 2 の割合で存在することが知られており、その中でも半導体のカーボンナノチューブのネットワーク構造をチャネルに利用した薄膜トランジスタは、フレキシブルデバイスや印刷エレクトロニクス応用へ注目されている。そのキャリア移動はパーコレーションモデルで考えられることが多く、カーボンナノチューブのネットワーク構造を改良させることによりデバイスの高性能化も期待できる。

しかしながら、カーボンナノチューブは直径・長さ・カイラリティと多彩な構造のものが混在している点に加え、容易にバンドルを形成し、カーボンナノチューブネットワークのモルフロジーにも影響を与えるなど、制御すべきパラメータは多い。そのため、カーボンナノチューブのデバイスの性能に対

し、構造との相関をつかむにも、それぞれのパラメータを切り分けることは困難であり、実験的に実証することはほとんどなされていなかった。

これに対し我々は、これまでの研究の中で、DNA で修飾したカーボンナノチューブを用いることにより孤立状態かつ一様な長さのカーボンナノチューブからなる均一なネットワークを作製することにより、薄膜トランジスタにおけるカーボンナノチューブの直径の影響等を明らかにしてきた。本成果報告書では、この孤立ネットワークを利用することで、カーボンナノチューブの構造とデバイス性能の相関についてカーボンナノチューブの長さに着目し、カーボンナノチューブの長さ、パーコレーション閾値と関係があることから、それに伴い接点の数も変わり、ナノチューブ間のコンタクト抵抗の大きさに与える影響は大きいと考えられる。カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの抵抗はチャネル内の抵抗、すなわちカーボンナノチューブ間のコンタクト抵抗が支

配的となることから、デバイス性能と長さとの相関を把握することは、性能向上の指針を得る点においても興味深いと考えた。

研究経過

本研究においても、カーボンナノチューブ孤立分散液を調製するために、分散剤に DNA を用いた。カーボンナノチューブと DNA を含む水溶液を超音波分散し、その後、超遠心分離することにより孤立分散したカーボンナノチューブを含む分散液を得た。その後、サイズ排除クロマトグラフィーによりカーボンナノチューブを分画し、各分画に含まれるカーボンナノチューブをシリコン基板上に展開したものを原子間力顕微鏡で観察し、カーボンナノチューブが長さで分離されていることを確認した。この長さが異なるカーボンナノチューブを用いてそれぞれネットワークを作製し、ソースおよびドレイン電極を金蒸着し、酸素プラズマによる素子分離を行い、カーボンナノチューブ薄膜トランジスタを作製した。

4 種類の平均長のカーボンナノチューブを用いて長さ依存性の評価を行った。図 1 は、最も長い分画（左）と最も短い分画（右）のカーボンナノチューブで作製したネットワークの原子間力顕微鏡像であり、どちらもパーコレーション閾値近傍の密度となっている。このように、長さが異なると同じパーコレーション閾値近傍の密度であっても見かけ上のカーボン密度（被覆率）は大きく異なる。そこで、本研究では、異なるカーボンナノチューブの長さのネットワークにおいても密度比較が可能な指標が必要となった。

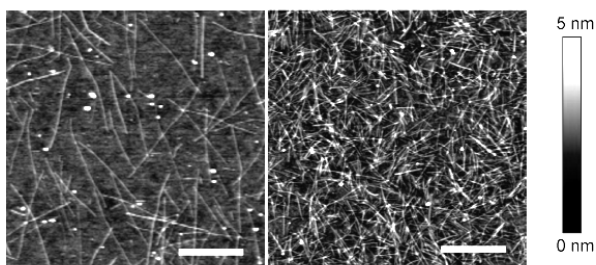


図 1. 長さが異なるカーボンナノチューブのネットワークの AFM 像。(スケールバー: 500 nm) 左は平均長 670nm、右は平均長 150 nm.

パーコレーション閾値 N ($1 \mu\text{m}^2$ 中のカーボンナノチューブの本数) は、ナノチューブの長さを L (μm) とすると、

$$N = (4.236 / L)^2 / \pi \quad (1)$$

と書き表されることがシミュレーション結果から得られている[1]。そこで、本数密度をパーコレーション閾値 N で割った数を規格化密度とした。すると、図 1 に載せた規格化密度はそれぞれ 1.2 と 1.1 となる。また、カーボンナノチューブの金属と半導体比が 1:2 であるならば、規格化密度が 3 となるとき、金属カーボンナノチューブのパーコレーション閾値である。ここでは、規格化密度が 1~2.5 のものを各長さで複数デバイスを作製した (図 2 参照)。

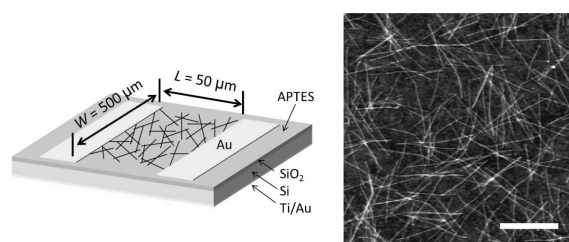


図 2. カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの模式図 (左). カーボンナノチューブのネットワークの AFM 像 (スケールバー: 500 nm) 平均長 432 nm、規格化密度 1.9 (右).

全てのデバイスが p 型の特性を示し、各長さのデバイスで密度を最適化することにより、いずれの長さのデバイスもオンオフ比 10^3 以上が得られることが示された。(最適な密度とは、十分な電流を得るためにカーボンナノチューブの密度を高める必要があるが、一方で、金属のカーボンナノチューブがパスをつくりショートするのを防ぐ密度である必要がある。) また、様々な密度のデバイスで、オンオフ比と移動度 (あるいはオン電流やオフ電流) に対してのプロットを描くと、各長さのデバイスごとで異なるトレンドラインがあり、長いものがより高い移動度とオンオフ比が得られることが確認された。その結果をグラフ化したものが図 3 である。特に、オンオフ比は、カーボンナノチューブの長さの増加によりオーダーが変わる変化があり、それにともないオフ電流が減少した。移動度については、なだらかな増加にとどまった。

また、長さが制御されていないが平均長が同じカーボンナノチューブを用いて同様にデバイスを作製した結果、長さを制御した平均長が同じものと同様な性能のトレンドラインを描いた。すなわち、デバイス性能は、少量に含まれる長いカーボンナノチューブの影響はほとんど受けず、平均化された長さの特性を示す。この結果からも、長いものを抽出する、

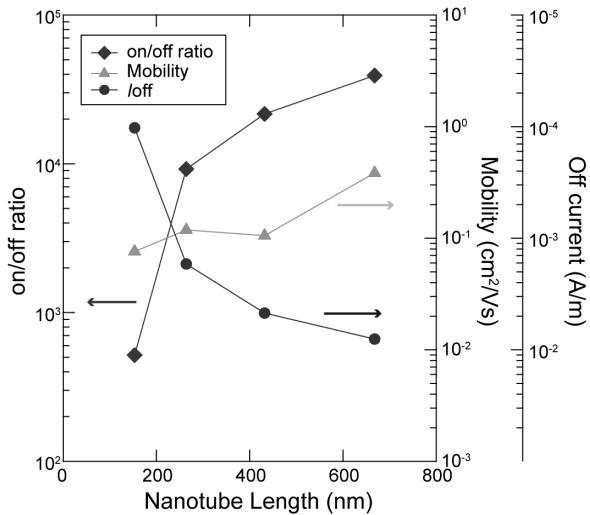


図 3. カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの性能の長さ依存性

あるいは、短いものを取り除くことによって平均長を長くすることが性能向上に重要であることが示された。

考察

以上の結果について、規格化密度や被覆率に対するオン電流、オフ電流、オンオフ比、移動度等の性能を調べた。規格化密度が増加すると、オン電流についてはいずれの長さにおいてもパーコレーション閾値から急激な増加がみられ、長さ依存性はなく、パーコレーション理論に従う様子が確認された。この結果について考察すると、カーボンナノチューブが短くなると伝導パスが増えると同時にコンタクト抵抗も大きくなるため、結果としてそれらの効果は相殺されて長さの影響は見られなかったといえる。一方で、オフ電流、オンオフ比については、長さを規格化しているにも関わらず、長さごとで傾向が異なっていた。一例を挙げると、カーボンナノチューブの長さが短いと、オフ電流はパーコレーション理論から考えられる最適な密度からも小さい密度で大きな増加をみせ、結果オンオフ比も小さくなる傾向があった。このことから、カーボンナノチューブのネットワークのオフ電流については、パーコレーションだけでは説明がつかないために長さの要因を考える必要がある。

長さの違いは、パーコレーション閾値と連動し、同じ規格化密度において被覆率は長さごとで大きく

異なる。すると、カーボンナノチューブが短いデバイスでは被覆率が高くなるために、局所的な電界集中が弱まることが考えられる。また、カーボンナノチューブ間のコンタクトにおいては、カーボンナノチューブが基板に接しないエリアが生じる。長さが短い場合は、コンタクト数が多いために効果的な電界集中が得られていないことも考えられる。これらのことを裏付けるためには、より詳細にネットワークのオフ状態の伝導を調べる必要がある。

まとめ

カーボンナノチューブ薄膜トランジスタにおけるカーボンナノチューブの長さの影響について評価を行った。カーボンナノチューブの平均長を長くすることでオンオフ比、移動度ともに増加する傾向が得られた。さらに詳細に解析を行った結果、カーボンナノチューブが短くなることにより、オフ電流が大きくなることがわかり、結果としてパーコレーション理論から予想される密度以下においてショートするデバイスがでてきた。これについては、局所電界集中やカーボンナノチューブ間のコンタクトにおける影響について考慮する必要があると考えられる。以上のことから、カーボンナノチューブを長尺化することは、薄膜トランジスタの高性能化に重要であることが示された。

参考文献

1. Pike GE, Seager CH. *Phys. Rev. B*, 10, 1421-1434, 1974.

研究の発表

ポスター発表

1. カーボンナノチューブ薄膜トランジスタにおける特性の長さ依存性、[栗原有紀](#)、[二瓶史行](#)、[大森滋和](#)、[斎藤毅](#)、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、17a-E2-55、青山学院大学、相模原、2014 年 3 月 17 日

誌上発表

1. *Length Dependent Performance of Single-Wall Carbon Nanotube Thin Film Transistors*, [Yuki Kuwahara](#), [Fumiyuki Nihey](#), [Shigekazu Ohmori](#), and [Takeshi Saito](#), *Carbon*, 91, 370-377, 2015