

# 金属単層カーボンナノチューブ選択除去と

## 電界放出による一方向燃焼

Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes and  
their one-way burning triggered by field emission

\*大塚 慶吾 (東京大) 伝正 井ノ上 泰輝 (東京大)  
伝正 千足 昇平 (東京大) 伝正 丸山 茂夫 (東京大, 産総研)

Keigo OTSUKA<sup>1</sup>, Taiki INOUE<sup>1</sup>, Shohei CHIASHI<sup>1</sup>, and Shigeo MARUYAMA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

<sup>2</sup> Energy NanoEngineering Lab., AIST, 1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-8564

Joule heating-induced breakdown of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is used to cut unwanted metallic pathways in SWNT-based transistors. We recently showed that polymer coating and water vapor significantly enhanced the burning of selectively-ignited metallic (m-) SWNTs. However, the burning length had wide distribution, and unburned m-SWNTs thus remain among SWNT arrays. Here, we report that the one-way burning of SWNTs from randomly located nanogaps results in the wide distribution of the burning length. By engineering the nanogap location, the average burning length of 9.5  $\mu\text{m}$  (92% of full length) is finally obtained, showing remarkable improvement from previous polymer- and water-assisted burning method (53%).

*Key Words:* single-walled carbon nanotube, selective removal, water-assisted burning, field emission

### 1. 序論

電界効果トランジスタ (field-effect transistor, FET) はゲート電圧によって電流のオンオフを制御する素子であり, ディスプレイ駆動や論理回路に用いられている. 現在主流の Si ベースの集積回路は, 微細化による性能向上の限界が近いとされており, これに代わる新規材料の研究が行われている. 中でも, 一次元構造や高いキャリア移動度を持つ単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) は次世代チャネル材料の筆頭候補である<sup>(1)</sup>.

SWNT は炭素原子の並び方 (カイラリティ) に依存し, その電子構造が半導体 (半導体 SWNT) と金属 (金属 SWNT) に分かれる. SWNT をチャネルとする FET (SWNT-FET) の集積回路を作製するには, ウェハスケールで高密度, 高純度な半導体 SWNT のアレイ (配向膜) を用意する必要がある. 単結晶基板を用いることで大面積に高密度の配向 SWNT が合成可能となりつつあるが, 半導体 SWNT の選択合成技術は十分な純度 (> 99.99%) を得るには至っておらず, 合成後に金属 SWNT を除去する必要がある.

金属 SWNT 選択除去法として代表的なものに, 自己ジュール熱により燃焼させる方法 (電氣的ブレイクダウン法<sup>(2)</sup>) があり, 金属 SWNT を選択的に断線させることで個々の FET に対して高いオンオフ比を得ることができ. しかし, SWNT が燃焼する長さは 100 nm 程度であり, 処理後も大部分の金属 SWNT は基板に残るため, 集積回路のデザイン・プロセスの自由度が高い半導体 SWNT アレイを得ることはできない. 昨年までに, 我々は有機薄膜で覆われた SWNT に飽和水蒸気雰囲気下で電圧印加することで, 再現性良く長尺にわたって金属 SWNT を燃焼可能であることを見出した<sup>(3)</sup>. しかし, 依然として燃焼長さは大きなばらつきを持っており, 高純度な半導体 SWNT アレイを作製するためには, 全ての金属 SWNT について全長燃焼を実現する必要がある.

SWNT-FET の集積回路応用へ向け, SWNT の燃焼長さのばらつきの原因を明らかにし, これを改善することで, 高純度な半導体 SWNT アレイを得る手法を確立することを本研究の目的とする.

## 2. 実験方法

**2.1 SWNT 合成と FET 作製** アルコール化学気相成長法により, r-cut 水晶基板上に水平配向 SWNT アレイを合成した. 酸化膜付き Si 基板上にフォトリソグラフィおよびスパッタリングによって Pt 電極をパターンニングし, さらにこの Si 基板上に SWNT アレイを転写した. 一对の Pt 電極 (ソース・ドレイン) とそれをつなぐ SWNT アレイ (チャンネル), そして Si 基板 (ゲート) から FET が構成される. ドレイン電圧を-1 V とし, ゲート電圧を-10 V から+10 V に掃引した際のドレイン電流の最大・最小値の比をオンオフ比と定義する.

**2.2 自己ジュール熱による SWNT の燃焼** SWNT を燃焼させるにあたり, ドレイン (SWNT の軸方向) 電圧を印加し自己ジュール熱により SWNT を昇温し, さらにゲートによって半導体 SWNT の電気伝導性, つまり発熱の有無を制御する. 正のゲート電圧を印加したままドレイン電圧を徐々に増加させていくことで, やがて金属 SWNT 中が最も高温の位置で酸素分子と反応し燃焼が開始する (電氣的ブレイクダウン). ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜 (~50 nm) に覆われた SWNT アレイに対し, (1) 乾燥酸素雰囲気下 (水蒸気圧~0 kPa, 全圧~90 kPa) と(2) 湿潤酸素雰囲気下 (水蒸気圧~3 kPa, 全圧~90 kPa) でこの操作を行った. 燃焼過程では, 与える電位の高低により一对の Pt 電極をそれぞれ陽極・陰極と呼び, 陽極とゲートはそれぞれ 0 V, +10 V の一定電圧を印加し, 陰極には負のランプ電圧を印加し, 全ての金属 SWNT が破断するまで続ける.

SWNT の観察・分析には, 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い, 電圧印加による SWNT の燃焼および FET の電流電圧特性測定には半導体パラメータアナライザを用いた.

## 3. 結果と考察

**3.1 SWNT の水蒸気援用燃焼後の複数 FET 作製** 長さ 10.3  $\mu\text{m}$  の SWNT アレイを PMMA 薄膜で覆い, 乾燥酸素中または湿潤酸素雰囲気下 (水蒸気援用燃焼) で電圧印加により燃焼させた. Fig. 1a,b に燃焼前後の SWNT アレイの SEM 像を示し, それぞれの状態での FET を FET A および A' と定義する. 矢印で示す SWNT が長尺にわたり燃焼した. 一方, 乾燥酸素中での燃焼における燃焼長さは約 100 nm であり, 水蒸気の添加によって燃焼長さが平均 5.5  $\mu\text{m}$  (全長の 53%) に増加したことがわかる. しかし, Fig. 1c に示すように燃焼長さは大きくばらついており, 燃え残った金属 SWNT が基板に残存している.

Figure 2a に示すように, 燃焼後の SWNT アレイの中央に追加電極をパターンニングし, 陰極側と陽極側に新たに定義できるデバイスをそれぞれ FET B および C とした. FET A, A', B および C の 4 つの状態について, それぞれのデバイスのオンオフ比を Fig. 2b にプロットする. 水蒸気援用燃焼の場合, 陽極側の FET C が燃焼直後の FET A' に近い高オンオフ比を有しており, SEM 像に対応し実際に SWNT が長尺にわたり消失されたことを示すとともに, 燃焼領域の非対称性が示唆された. 対照的に, 乾燥雰囲気下での燃焼の場合は燃焼領域が微小であるため, 残存する金属 SWNT によって再短絡が起こり FET B および C のオンオフ比はいずれも小さい. このように複数の FET を作製する際には, 微小領域燃焼の電氣的ブレイクダウンと比較し, 水蒸気援用による長尺燃焼がより有用であることが示された.

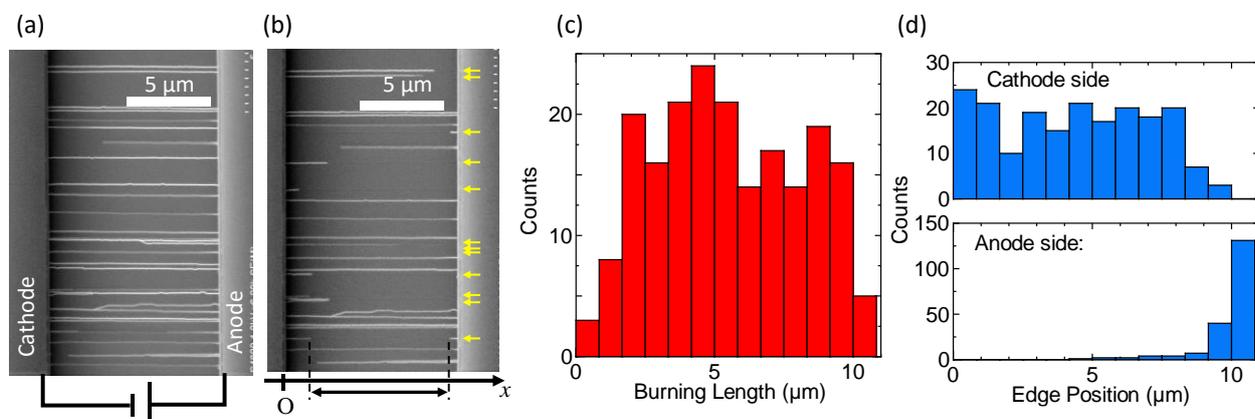


Fig. 1 Typical SEM images of SWNT arrays (a) before and (b) after the water-assisted burning. Arrows denote the burned SWNTs.  $x$  axis (edge position) is defined as indicated below the SEM image. Distribution of (c) the burning length of the SWNTs removed by water-assisted burning, and (d) the edge position of burned region on both cathode and anode sides.

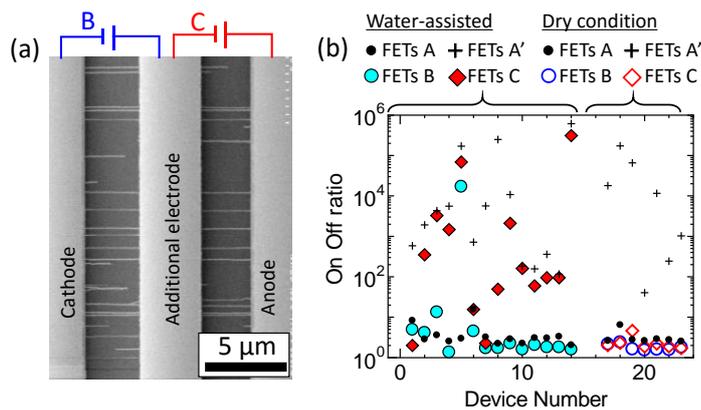


Fig. 2 (a) An SEM image of redefined FETs. FETs on cathode and anode sides are denoted as “B” and “C”, respectively. (c) On/off ratios of FETs A-C both for water-assisted burning (filled marks) and the burning in dry oxygen (open marks).

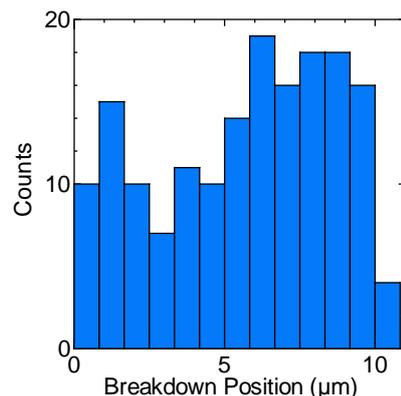


Fig. 3 Distribution of the breakdown position (distance from cathode) of the SWNTs broken down in dry oxygen.

**3.2 SWNT ギャップからの一方向燃焼** FET の特性によって示唆された SWNT の燃焼領域の非対称性を Fig. 1b の SEM 像から分析する. 各 SWNT の燃焼領域の両端位置をカウントし, そのヒストグラムを Fig. 1d に示す. 燃焼領域は陽極側にはほぼ電極まで及んでいる一方で, 陰極側の燃焼端位置は大きくばらついている. つまり, 陰極側にのみ金属 SWNT が残存しており, この非対称性は前述の FET 特性の場合と一致する.

陰極側の燃焼端位置の分布が Fig. 3 に示す乾燥雰囲気下での SWNT 破断位置と同様であることから, 水蒸気援用燃焼では, ランダムな位置で破断した SWNT が, その破断位置から陽極側へのみ一方向燃焼するという仮説を立てた. これをサポートする実験として, Fig. 4a に示すように SWNT を乾燥酸素中で破断しナノギャップを形成したのちに, 湿潤雰囲気下で再度電圧を印加した. 先行研究<sup>4)</sup>では, PMMA 薄膜を用いない場合, ナノギャップでの電界放出および電気化学反応によって陽極側の SWNT がエッチングされ, 電圧に応じてギャップが拡大することが明らかにされた (Fig. 4b 青). 一方で PMMA 薄膜に覆われた SWNT の場合, Fig. 4a 下段に示すようにナノギャップから陽極側の SWNT が全長にわたり燃焼していることから, 電界放出によって一方向に水蒸気援用燃焼が引き起こされているものと考えられる. Figure 1 に示した水蒸気援用燃焼においても, ランダムな位置でのギャップ形成と陽極側 SWNT の再燃焼という 2 つの現象が順次起こることで, 燃焼長さのばらつきおよび燃焼領域の非対称性が生じていると解釈できる.

この二段階の現象について考察する. まず, SWNT の破断に要する電圧 (ブレイクダウン電圧) は乾燥酸素中と湿潤酸素中でほぼ等しく, 両条件において SWNT が同程度の温度で酸化することから, SWNT の破断機構は同一であると考えられる. つまり, 湿潤酸素中においてもジュール熱により高温に達した SWNT が気体酸素分子の衝突により酸化するというものである. 酸素分子の衝突頻度は SWNT の酸化反応を連鎖的に引き起こすには不十分であり, 破断後すぐに反応は停止しナノギャップが形成される. SWNT が室温まで冷却されると, やがて表面に水分子が物理吸着する. 電圧は印加されたままであるため, 電界放出電子によって陽極側の SWNT 端部が再点火されると, 吸着した水分子が SWNT と素早く反応を起こすことで軸方向に連鎖的な酸化反応が起こると考えられる.

### 3.3 ギャップ形成位置制御と再燃焼による長尺除去

Figure 4 の実験に示したように, ギャップ形成と再燃焼プロセスを分けることが可能である. これを利用して, 陰極付近にギャップを形成したのちに再度一方向燃焼させる手法を試みた. まず, Fig. 5a の赤い領域に一時的に Au 電極を堆積した状態で, 乾燥雰囲気下において電圧を印加することで金属 SWNT 中にギャップを形成した. 次に Au 電極を除去することで, ギャップ位置を陰極寄りに制御した. さらに SWNT

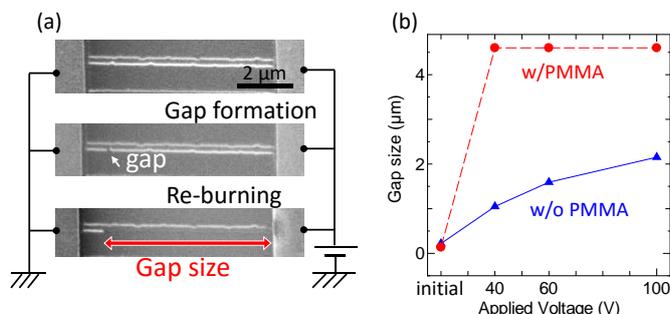


Fig. 4 (a) SEM images of two parallel SWNTs. Top: Before the breakdown. Middle: After the breakdown under dry condition. Bottom: After the re-burning in wet oxygen. (b) Average gap sizes were plotted as a function of applied voltage for the gap extension of SWNTs with PMMA coating (red) and without PMMA coating (blue) in wet oxygen.

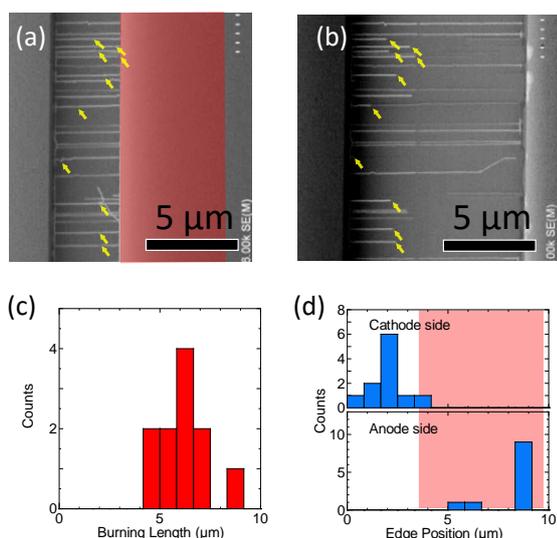


Fig. 5 (a) An SEM image of SWNTs partially embedded in temporal Au electrodes (colored in red) after nanogap formation. (b) After removal of the temporal electrodes and re-burning in wet oxygen. Distribution of (c) the burning length and (d) the edge position of burned region.

を PMMA 薄膜で覆い、湿潤雰囲気下で電圧印加による再燃焼を行った。Figure 5b に再燃焼後の SWNT アレイの SEM 像を示す。矢印で示した初期ギャップ形成位置から陽極側の SWNT がおよそ全長燃焼した。再燃焼した SWNT について燃焼長さとその領域端部の位置をそれぞれ Fig. 5c,d に示す。通常の水蒸気援用燃焼 (Fig. 1c,d) と比較して、燃焼長さの増大 (全長の 70%) とばらつきの低下を実現した。なお、一時電極をより陰極に近づけた状態でギャップを形成することで、燃焼長さのさらなる改善が可能である。また、電圧降下は SWNT ギャップに集中するため、再燃焼に要する電圧は SWNT の長さではなくギャップサイズに依存する。そのため、より微小なギャップを形成することで再燃焼時に半導体 SWNT にかかる電界を低減することが可能であり、任意の長さの金属 SWNT の除去および高電界由来の半導体 SWNT へのダメージの低減が期待できる。

**3.4 燃焼開始位置制御による長尺除去** 上述の手法では、一時電極のパターニングとその除去、ギャップ形成などの工程の煩雑さに加え、SWNT 表面にわずかに残存した Au が燃焼に悪影響を与えている可能性があるため、より簡便な手段により破断 (ギャップ形成) 位置を制御することを試みた。SWNT のジュール熱の大部分は直下の基板へ逃げていることから<sup>6)</sup>、基板にトレンチ構造を作製し部分的に SWNT を架橋させることで、発熱が同様であっても SWNT の破断位置をトレンチ上に制御することが可能である。

フォトリソグラフィとバッファードフッ酸処理により基板の SiO<sub>2</sub> 層を局部的にエッチングし、陰極近傍に幅 1 μm、深さ 100 nm のトレンチを形成した (Fig. 6a)。PMMA 薄膜下の SWNT を水蒸気援用燃焼させると、Fig. 6c に示すようにほぼ全長にわたって燃焼した。なお、SWNT が部分的にトレンチ底部の Si (ゲート電極) に接しており、ゲート電圧を印加できないため、ここでは半導体 SWNT も燃焼させていることに注意する。Figure 6d に燃焼長さの分布を示すが、トレンチ上の架橋のみによって燃焼長さが全長の 92% (平均) に改善され、ばらつきが低減された。さらに、トレンチがない場合と比較してブレイクダウン電圧が大幅に低下したことから (Fig. 6e)、架橋構造によって SWNT がより低発熱量で燃焼開始しており、破断位置をトレンチ上に制御できたものと考えられる。全長燃焼していない SWNT がわずかに存在するが、これは陽極に到達する前に燃焼が停止したためであり、100%の全長燃焼に向けて、破断位置の制御に加え燃焼がさらに持続しやすい条件を模索する必要があることがわかる。なお、より厚い酸化膜を有する基板を用いることで、ゲート制御により半導体 SWNT を保護することが可能であり、その場合低電圧で金属 SWNT が燃焼するため、半導体 SWNT へのダメージを抑制することができる。

#### 4. 結論

水蒸気援用燃焼により金属 SWNT を選択的に除去したのちに複数の FET を作製し、その特性からこの手法の有用性を示すとともに、SWNT 燃焼領域の非対称性が示唆された。この非対称性は、初期破断 (ギャップ形成)

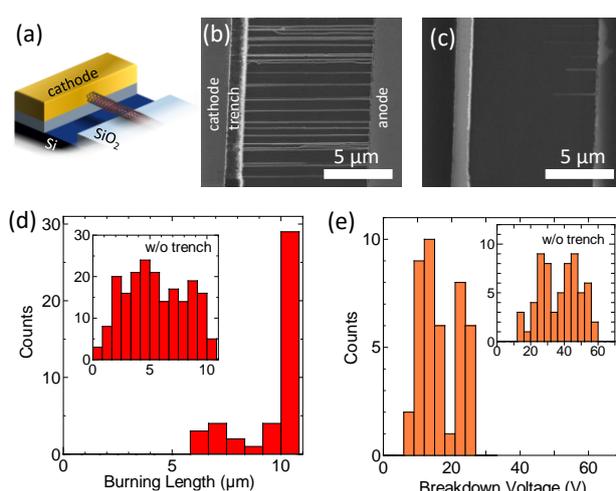


Fig. 6 (a) Schematic image of SWNTs suspended over trenches. SEM images of an SWNT array (b) before and (c) after the water-assisted burning with site-controlled initiation. (d) Burning length distribution of the SWNTs. Inset: the distribution without site-controlled initiation. (e) Breakdown voltage distribution. Inset: the distribution without site-controlled.

位置からの一方向燃焼によって説明することができ、従来手法では SWNT がランダムな位置で破断するために、燃焼長さが大きくばらついていた。一方向燃焼という現象に着目し、初期破断位置を制御することで燃焼長さを改善する 2 つの手法を提案し、燃焼長さの平均値を全長の 92% まで高めることに成功した。

#### 参考文献

- (1) M. M. Shulaker *et al.*, *Nature* **501**, 526 (2013).
- (2) P. G. Collins *et al.*, *Science* **292**, 706 (2001).
- (3) K. Otsuka *et al.*, *Nanoscale* **6**, 8831 (2014).
- (4) K. Otsuka *et al.*, *in preparation*.
- (5) E. Pop, *Nanotechnology* **19**, 295202 (2008).