

金属単層カーボンナノチューブの選択的除去に向けた ナノ熱リソグラフィ

Nano-Thermal Lithography for Selective Removal of Metallic Single Walled Carbon Nanotubes

*大塚 慶吾 (東京大) 伝学 井ノ上 泰輝 (東京大)
長谷川 大祐 (東京大) 伝正 千足 昇平 (東京大)
伝正 丸山 茂夫 (東京大)

Keigo OTSUKA, Taiki INOUE, Daisuke HASEGAWA, Shohei CHIASHI and Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Coexistence of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is one of the major obstacles to their application in field-effect transistors (FETs). We performed selective removal of metallic SWNTs by using thermal lithography of molecular glass films. Application of voltage to SWNTs embedded in molecular glass films caused a deformation of the films along metallic SWNTs due to local Joule heating, and only metallic SWNTs were exposed. After plasma etching of exposed SWNTs using the films as resists, on/off ratios of SWNT-FETs were increased. We investigated time evolution and temperature dependence of the deformation of molecular glass films.

Key Words : Carbon nanotube, Joule heating, Molecular glass

1. 序論

電界効果トランジスタ (FET) はゲート電圧によってドレイン電流のオン、オフを制御する素子であり、論理回路やディスプレイ駆動に用いられている。これまで FET の集積回路は、特にプロセス技術の微細化によって性能向上がなされてきたものの、微細化が徐々に限界へ近づいてきており、さらなる高移動度を有する材料の登場が望まれている。単層カーボンナノチューブ (SWNT) は従来のシリコン材料と比較して高いキャリア移動度や許容電流密度を持ち、次世代のチャネル材料として大きな期待を集めている。

SWNT をチャネルに用いた FET (SWNT-FET) の高性能化への課題の一つに、高密度の SWNT を配向・位置を制御し合成することが挙げられる。この点は、水晶やサファイヤ基板上で SWNT の高密度水平配向合成が実現されている⁽¹⁾。

また、一般的な合成方法では半導体的性質を持つ SWNT と同時に金属的性質を持つ SWNT が合成されるため、FET 応用において電極間の短絡を招きドレイン電流の on/off 比が低下するという問題がある。その解決手段として、溶液中での分離方法やジュール発熱により金属 SWNT を破断する方法(ブレイクダウン⁽²⁾)など、多くの方法が報告されている。しかし既存の方法は、実用に耐えうる純度の半導体 SWNT が得られない、基板上の水平配向 SWNT を活かすことができない、大規模化に適さないなど全ての問題を克服するに至っていない。最近、SWNT のジュール発熱による表面張力流を利用した分子ガラスの熱リソグラフィによって選択的に金属 SWNT を除去する方法⁽³⁾が報告された。この方法は上述の問題を解決する手段になりうるが、まだ詳細なメカニズムや精度は不明であり技術的課題も多いと考えられる。

本研究の目的は、分子ガラス薄膜の熱リソグラフィによって水平配向 SWNT 中から金属 SWNT の選択的除去を行ない、その技術向上を図ることである。分子ガラス薄膜上のトレンチ形成に関して知見を得るために、電圧印加の時間による変化および基板温度の影響を調べる。

2. 実験方法

アルコール化学気相成長 (ACVD) 法⁽⁴⁾を用いて r-cut 水

晶基板上に水平配向 SWNT を合成した⁽⁵⁾。ポリメタクリル酸メチル薄膜によって水晶基板上の SWNT を厚さ 100 nm の熱酸化膜を有するシリコン基板に転写し、ハイドロップされたシリコンをゲート電極とした。フォトリソグラフィ、スパッタリングで Ti/Pd (5/50 nm) を成膜してソースおよびドレイン電極とし、最後にチャネル外部の SWNT を除去することで FET を作製した。

FET のチャネル中に存在する金属 SWNT を選択的に除去するための熱リソグラフィの概念図を Fig. 1 に、その手順を以下に示す。SWNT-FET を作製した基板上に分子ガラス溶液を 6000 rpm, 30 s の条件でスピコートし厚さが 40 - 80 nm 程度の分子ガラス薄膜を作製した。FET のゲート電極に +10 V を印加して半導体 SWNT をオフ状態としたまま、ドレイン電極に -4 V を一定時間印加し、金属 SWNT のジュール発熱によって分子ガラス薄膜表面にトレンチ構造を形成し、金属 SWNT を露出させた。ここで電圧印加時間・基板温度を実験パラメータとした。さらにトレンチ構造を持つ分子ガラス薄膜をレジストとして、露出した SWNT を酸素プラズマ処理により除去した後、有機溶媒により分子ガラス薄膜を除去した。FET の電流電圧特性 (I-V 特性) は半導体パラメータアナライザで測定した。

3. 実験結果と考察

先述の方法で SWNT-FET 上に分子ガラス薄膜を作製し、金属 SWNT のジュール発熱により分子ガラス薄膜表面にトレンチ構造が形成される過程の時間変化を調べた。電圧印加時間 10, 20, 35 h において、トレンチを原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し、それぞれの最も深いトレンチの断面プロファイルを Fig. 2 (a) に示す。電圧印加時間とともにトレンチが拡大す

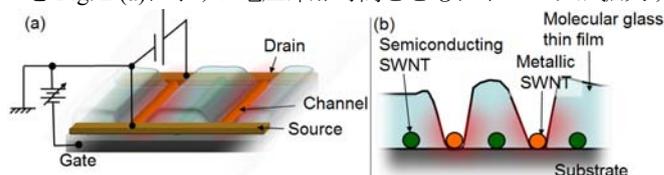


Fig. 1 Schematic images of (a) thermal lithography by joule heating of SWNTs and (b) a cross section of trenches.

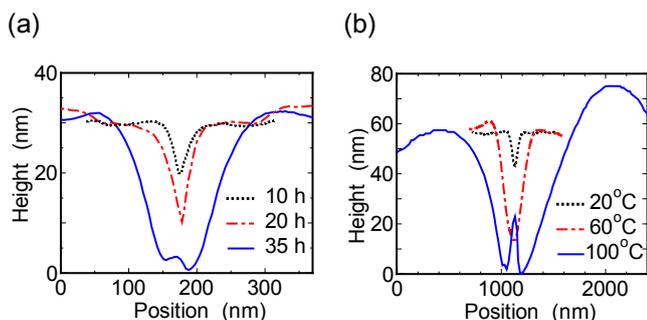


Fig. 2 Cross section profiles of typical trenches (a) with different voltage application time, and (b) with different temperature of substrates.

る傾向が得られた。印加時間 35 h の場合ではトレンチの底部に SWNT に沿ってライン状の隆起が確認されたため、トレンチが基板表面に達し SWNT が露出されたものと考えられる。また、トレンチの断面形状の幅と深さの比は、印加時間に依存せず相似的に拡大していくことが観察された。

続いて、分子ガラス薄膜中での SWNT のジュール発熱によるトレンチ形成に関する基板温度の影響を調べた。同様の成膜条件、印加電圧において、基板をそれぞれ 20, 60, 100 °C に加熱し 8 h 電圧印加した場合の代表的なトレンチの断面プロファイルを図 2 (b) に示す。高温ではトレンチの形成速度が大きく上昇する一方、トレンチの幅と深さの比が増加する傾向が得られた。トレンチ幅が一定以上に増大するとプラズマ処理において隣接する SWNT にまで影響を与えることが考えられる。つまり、基板温度の上昇は処理に要する時間を短縮できる一方で金属的 SWNT の選択的除去の空間分解能の低下につながるという。また、基板温度 100 °C の場合はトレンチ底部の隆起の高さが 20 nm 程度であり、SWNT に分子ガラスが被膜していることが考えられる。

トレンチ形成の基板加熱温度に対する依存性から、その駆動力が温度差による表面張力流であるとともに、トレンチ形成には加熱による分子ガラスの粘性低下が大きく寄与していることが確認できた。

また、このリソグラフィにおいて、151 nm の間隔で並ぶ 2 本の金属 SWNT がそれぞれ独立したトレンチを形成したことが確認された。これは現在の条件で 13 tubes/μm 以上の密度の水平配向 SWNT に適用し得ることを示している。

続いてトレンチを有する分子ガラス薄膜をレジストとし、出力 50 W、チャンパー内圧力約 40 Pa において酸素プラズマエッチングを行い、I-V 特性に顕著な変化が現れるまでエッチングを繰り返した。金属 SWNT の選択的除去が比較的实现している部分について、(a) 成膜前の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像、(b) トレンチ形成後のレジストの AFM 像、(c) プラズマ処理および分子ガラス薄膜除去後の SEM 像を図 3 に示す。SEM 像および AFM 像よりトレンチが形成した部分の SWNT が選択的に、また広範囲にわたって除去されたことが観察された。処理前後の FET の I-V 特性を図 4 に示す。処理前の FET の on/off 比は 2.2 であり、これは金属 SWNT と半導体 SWNT が混在することを示している。処理後には on 電流が 86 % 低下、on/off 比が 35 に増加し、金属 SWNT が選択的に除去されたことが確認された。同様の実験を行った 4 つのデバイスについて、処理前後の on/off 比に対して on 電流をプロットしたものを図 5 に示す。なお、同形状のプロットは同一のデバイスの各処理過程における特性を表わしている。全てのデバイスについて on/off 比が向上していることがわかる。しかし、本研究で得られた on/off 比は、単一の半導体 SWNT のみをチャンネルに用いた FET で得られる on/off 比である 10^6 程度⁽⁶⁾と比較してはるかに小さいため、ソース・ドレイン間を架橋する金属 SWNT がわずかに残存していると考えられる。その原因として、比較的 on 電流の小

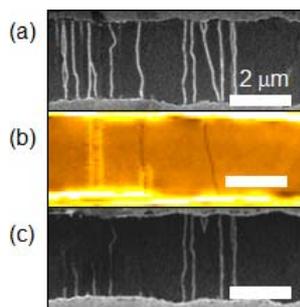


Fig. 3 (a, c) SEM images of a FET before and after the process. (b) AFM image of the thin film with trenches.

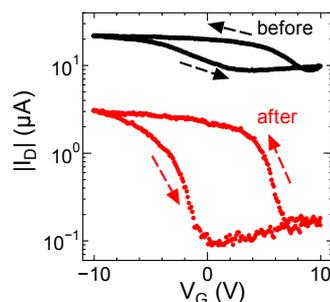


Fig. 4 Electrical characteristic of a typical FET before and after the process.

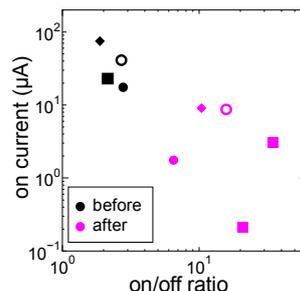


Fig. 5 Scatter plot of on/off ratio vs. on current of FETs before and after the process.

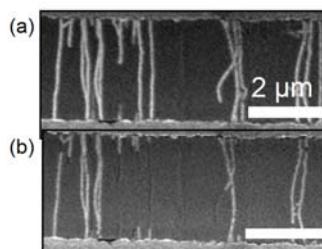


Fig. 6 SEM images of a FET (a) before and (b) after breakdown in the molecular glass film.

さい金属 SWNT 上に形成されたトレンチの深さが不十分であること、SWNT 近傍の分子ガラスがジュール発熱により高温に達したことで構造が変化しプラズマエッチングされにくくなったことが考えられる。

また、新たな手法として、上記と同様の条件で作製した分子ガラス薄膜中において、ドレイン電圧 -4.2 V、ゲート電圧 +10 V を 15 h 程度印加し SWNT のブレイクダウンを試みた。ブレイクダウンにより on/off 比は 2.4 から 10^4 まで向上した。処理前後の FET の SEM 像を図 6 に示す。空気中でのブレイクダウンが長さ 100 nm 程度の局所的な破断である一方で、分子ガラス薄膜中のブレイクダウンでは SWNT が広範囲で除去されることが確認された。前述の熱リソグラフィとプラズマ処理による手法と同様に、この手法は大規模化に適する可能性を持つといえる。このように広範囲にわたる燃焼が起こった原因として、分子ガラス薄膜中では酸素の供給が妨げられ、SWNT の大部分が燃焼温度以上に達した後に、トレンチ形成によって酸素が供給され SWNT が一挙に燃焼したことが考えられる。

4. 結論

SWNT-FET 上での分子ガラス薄膜の熱リソグラフィにより金属 SWNT の選択的除去を行った。分子ガラス薄膜のトレンチ形成の時間変化および基板温度の影響を調べ、そのメカニズムについて知見を得た。トレンチの形成された分子ガラス薄膜をレジストとして酸素プラズマ処理により露出した SWNT を除去し、FET の on/off 比の向上を確認した。また、新手法として分子ガラス薄膜中でのブレイクダウンを試み、金属 SWNT が広範囲に除去可能なことを示した。

参考文献

- (1) C. Kocabas *et al.*, *Small*, 1 (2005) 1110.
- (2) P. G. Collins *et al.*, *Science*, 292 (2001) 706.
- (3) J. Xiao *et al.*, *MRS Spring Meeting* (2012).
- (4) S. Maruyama *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 360 (2002) 229.
- (5) S. Chiashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 6805.
- (6) S. Aikawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50 (2012) 04DN08.