

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.2 本研究の目的および本論文の構成

参考文献

第1章 序論

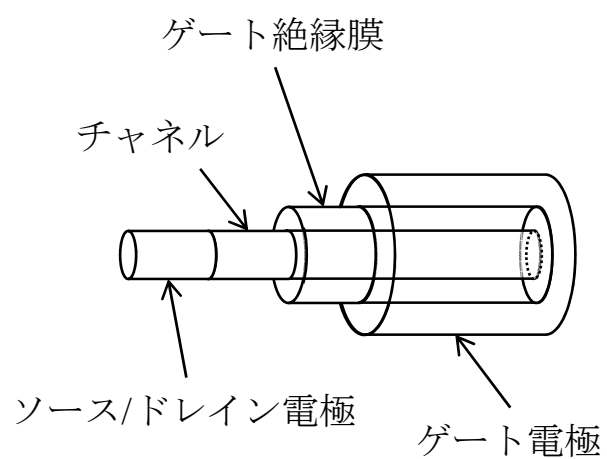
1.1 本研究の背景

ナノテクノロジーの代表的な材料グループとして、フラーレンやカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)に代表される「ナノカーボン」が挙げられる。ナノカーボンは、ナノレベルでの構造や組織、形態が制御、設計され、従来にない高度な性能または革新的な機能を発現する炭素体[1.1]と定義されており、材料分野や電気分野など様々な分野で、そのナノスケールの構造を利用した応用が期待されている。その中でCNTは、電気分野応用の面において他のナノカーボン材料と比較して非常に多くの研究がなされている。トランジスタのソースおよびドレインから正孔および電子を同時注入するような発光デバイス[1.2]、直径に対する長さの比であるアスペクト比が高いことからフラットパネルディスプレイの冷陰極源[1.3,4]、そして集積回路(IC: Integrated Circuits)の配線[1.5,6]やチャネル[1.7]など非常に幅広い応用が現在考えられている。

19世紀末に金属-半導体接触によって発現する特性を利用し、電流の整流作用に使われるようになってから[1.8]、近年におけるバイポーラトランジスタ[1.9]やMOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)[1.10]と、電子デバイスはその構造が多様化していった。ここで現在主流となっているMOSFETを見ると、その構造は2次元的なプレーナー構造になっており、性能向上のために行われるMOSFETの微細化は、トップダウンプロセスによる各構成物の成長およびエッチング加工によって行われてきた。

近年、このようなプレーナー構造とは別に、ゲート電極からの電界により効率よく半導体のポテンシャルを変調することが可能であり、従来構造と比較して低電圧駆動が可能となることから、3次元構造デバイスが注目されている。この3次元構造デバイスは、ゲート電極をチャネルの上下に配置するダブルゲート型FETや、チャネルを3方向から包む様なフィン型FET、そして3次元構造でもっとも典型的なものであるチャネルを全方向からゲート電極で包むサラウンド・ゲート型FET(Surround-Gate FET: SGFET)が現在考案されている。その基本構造を図1.1(a)に示す。ここで、SGFETの高性能化のために必要なことは以下に示す通りである。

(a)



(b)

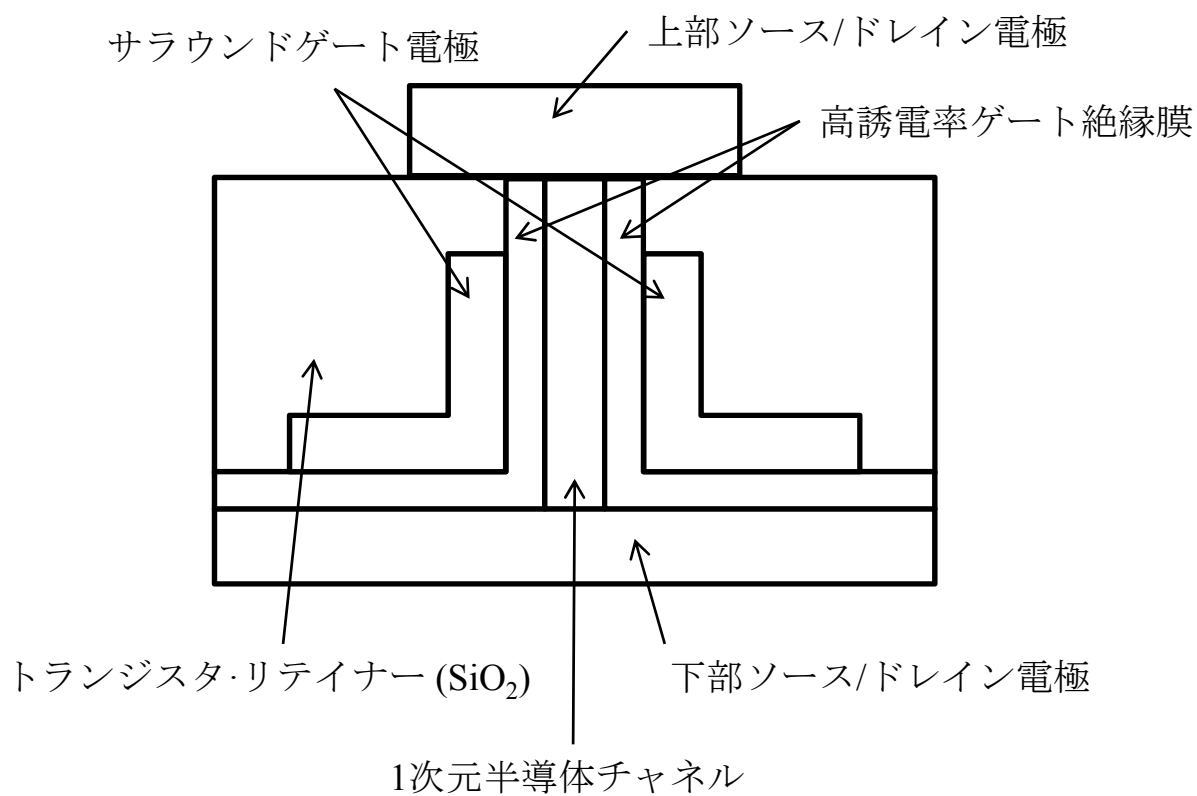


図1.1 (a) SGFETの基本構造および(b) 垂直構造SGFETTを用いた縦型電子デバイス。

- (1) 高移動度かつバンドギャップの制御されたチャネル材料
- (2) 全方向からチャネルを覆う高誘電率絶縁膜およびゲート電極
- (3) 低抵抗なソース/ドレイン電極

しかし SGFET のような 1 次元チャネルを実現するためには、従来構造作製に用いられるようなエッチングなどのトップダウンプロセスでは、その加工が困難である。そこで自己整合的に微細構造の作製が可能な、ボトムアッププロセスによる 1 次元チャネル成長が注目されている。Si に代表される IV 族半導体ナノワイヤ[1.11]や GaAs に代表される III-V 族もしくは II-VI 族の化合物半導体ナノワイヤ[1.12]、そして CNT[1.13-15]は、このボトムアッププロセスによって成長する代表的なチャネル材料である。

上述したようなナノワイヤもしくはナノチューブ成長は、触媒金属を介した気相-液相-固相(Vapor-Liquid-Solid: VLS)成長であり[1.16,17]、レーザーアブレーション法もしくは化学気相堆積(Cheical Vapor Deposition: CVD)法で成長した場合には、触媒金属が成長の核となるため、触媒金属の位置を制御することにより成長位置の制御が可能[1.18]である。そこで、CVD 法のようなボトムアッププロセスをそのまま電子デバイス作製プロセスに組み込むことは、1 次元チャネル成長後のナノサイズ加工を省くことが可能であるため、SGFET プロセスを考える際に非常に注目されている。実際 Ng 等は、Au を触媒とした CVD 法によって p^+ -SiC 電極上に成長した ZnO の垂直成長構造をそのまま用いることにより、ZnO ナノワイヤをチャネルとした垂直構造 SGFET を作製し、そのトランジスタ特性を測定している[1.19]。図 1.1(b)に、その構造を図示する。

本研究では、CNT に注目する。CNT には大きく分類して多層 CNT(Multi-Walled CNT: MWCNT)および単層 CNT(Single-Walled CNT)の 2 種類が存在する。これらの中で、SWCNT は以下に示す特徴を持つため電子デバイス、特に 1 次元構造電子デバイスのチャネル材料の有力な候補である。

- (1) 自己整合的な 1 次元成長
- (2) 1 nm 程度の直径かつ 1 μm 以上の長さの非常に高いアスペクト比
- (3) graphite 構造に起因した化学的に非常に安定な表面
- (4) その直径やカイラリティによってユニークに決定される電子物性

第1章

ここで(4)の特徴について簡単に説明する。図 1.2 に六方格子の基本ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 を用いて、SWCNT の構造を表すことのできるカイラルベクトルを以下のように定義する。

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

ここで、 \mathbf{a}_1 および \mathbf{a}_2 の係数はカイラル指数(n,m)とも表現し、この指数のみで SWCNT の物性を表すことができる。図 1.2 中にあるカイラルベクトルは、SWCNT の円周を表すものであり、SWCNT の構造を端的に表している。このカイラルベクトルの終点によって、図 1.2 中に示す通りに金属的または半導体的性質が決まり、また半導体的性質の場合のエネルギーバンドギャップ E_g は以下のように表すことができる。

$$E_g = 2\gamma_0 a_{C-C} / d \propto 1/d \quad (1.2)$$

γ_0 はバンド計算における重なり積分の値でありおよそ 2.9 eV、 a_{C-C} は最近接 C 原子間距離でおよそ 0.144 nm、そして d は SWCNT 直径(nm)となり、SWCNT のバンドギャップがその直径 d に反比例することがわかる。このような構造によりユニークに変化する電子物性は、現在のところ CNT のみに発現する特徴であり、その特徴の予測以来[1.20-22]、特に SWCNT の電子デバイス応用が注目されている。CNT をチャネル材料とする場合、重要となることを以下に示す。

半導体的性質を有する SWCNT をチャネルとして用いたトランジスタとしては、SWCNT とソース/ドレイン電極材料との仕事関数差を用いるショットキー-ソース ドレイン FET(Schottky-Source Drain FET: SSDFET)が提案されている[1.7]。しかしその伝導特性は、p-チャネル伝導が安定である一方、n-チャネル伝導の実現は困難であった[1.23]。近年 Noshio 等は SSDFET の特性に着目し、Ca のような仕事関数の非常に小さな材料をソース/ドレイン電極として用いることで、安定な n-チャネル伝導を得ることに成功している[1.24]。このことからわかるように、CNT 電界効果トランジスタ (CNT Field-Effect Transistor: CNTFET)は電極材料選定が、その特性を決定付ける重要な要因である。

CNT の成長は、炭化水素系の反応を用いるために、副生成物はアモルファスカーボン(amorphous Carbon: a-C)などが主である。この a-C などの表面汚染物は、CNT の電子デバイス応用を考える際、特性悪化の原因の一つとなることが知られている。そのため、CNT 成長時において a-C が CNT 側壁に付着してしまうと、その側壁からの除

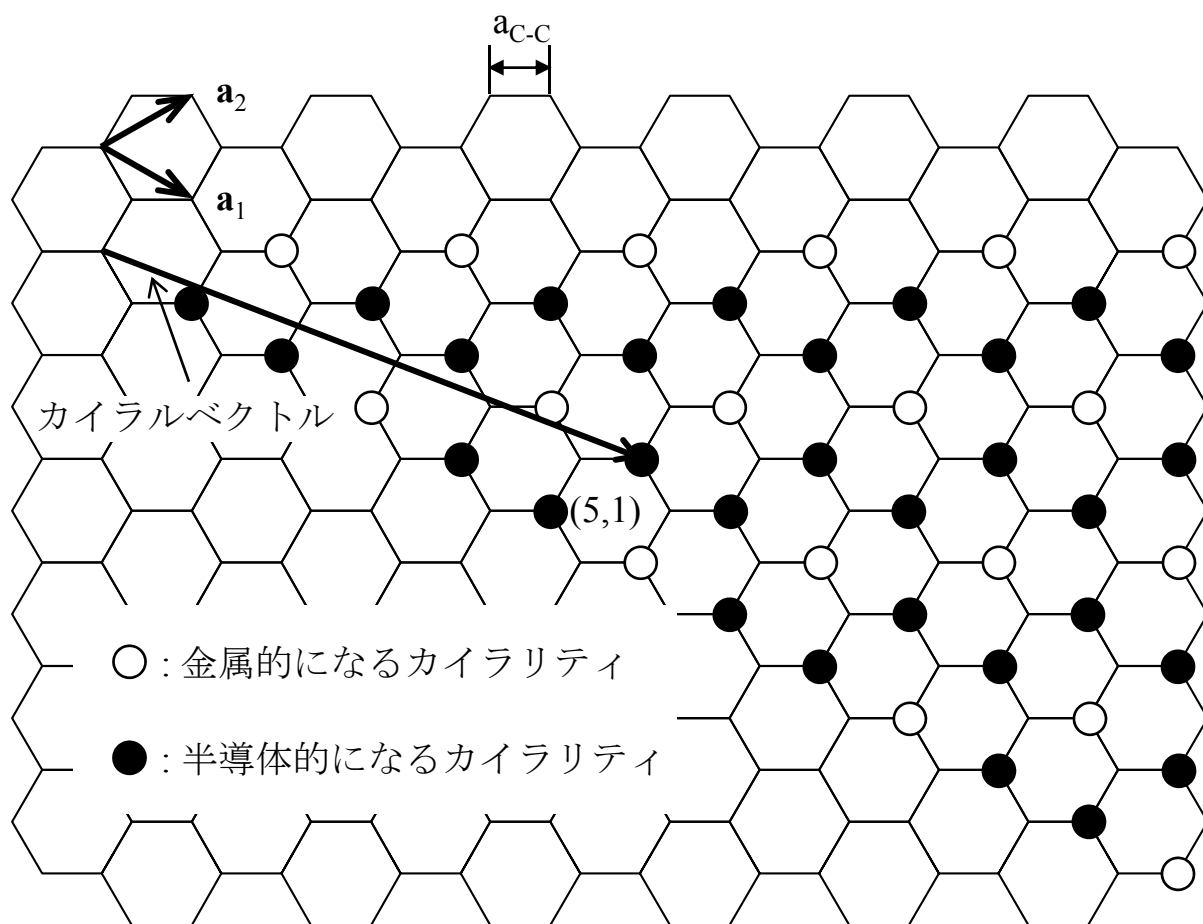


図1.2 SWCNTのカイラリティと電気的特性の関係。

去が必要となる。また、CNT 表面に付着した a-C が、次段の graphite 側壁成長につながり、半導体的性質が顕著に現れる SWCNT 成長を阻害する働きも示す。このように、特に電子デバイス応用に向けた SWCNT の成長では、a-C の除去が必須となる。近年 Maruyama 等は、アルコールを原料とした CNT 成長で a-C の成長が抑制され、優先的に SWCNT が成長することを見出した[1.25]。これは、アルコール分子中に含まれる OH 基に起因した酸化種が、CNT 成長中にその側壁に付着した a-C などの副生成物を燃焼するためである。a-C が CNT よりも燃焼しやすいために CNT の燃焼を抑えることが可能であることから、このような酸化種導入の方法は非常に理にかなったものである。また、SWCNT 成長が可能な触媒金属粒径の許容サイズもアルコールを用いることで広がる。通常 CH_4 や C_2H_4 などの炭化水素を用いた熱 CVD 法では、触媒金属粒径がそのまま CNT の直径を決定することが多いため、様々な直径が可能な MWCNT 成長と比較して安定に存在しうる直径に限られる SWCNT の成長は、小さな粒径の触媒金属でしか達成できない。しかし、アルコールを炭素供給源として用いた場合には、優先的な SWCNT 成長が可能であるために、触媒金属粒径選択の幅を広くすることが可能であり SWCNT 成長のプロセスマージンを広くすることができる。

一方、この方法を成長速度および成長量という観点からさらにブラッシュアップしたものに、スーパージグロース法というものがある[1.26]。 C_2H_2 を炭素原料として用いつつ、その成長雰囲気中に ppm オーダーでの水を添加するという成長法である。この方法では水が酸化種となり、炭化水素種と比較して非常に少ない水の量でありながら SWCNT の選択成長をしつつ、従来法に比べて SWCNT 成長長さを飛躍的に伸ばすことが可能である。しかし注意すべきなのは、高速成長に起因して、SWCNT の直径が 3 nm 程度とアルコール CVD 法によって成長可能な 1 nm 程度の直径と比較して大きくなってしまうことである。式(1.2)に示したように直径がバンドギャップに反比例するため、スーパージグロース法では $E_g=0.3\text{ eV}$ と小さな E_g の SWCNT が成長してしまうことがわかる。このように、成長雰囲気中に酸化種を導入することは a-C の少ない高品質な SWCNT 成長につながるために、現在注目されている成長法である。

SWCNT に限らず、図 1.1(b)のような垂直構造 SGFET の作製には、チャネル材料の低温成長がプロセスマージンという点で非常に重要となる。高温での成長でさまざまに修飾された基板構造が、熱反応により破壊される可能性が高いからである。また、

1次元チャネルはソース/ドレイン電極上に形成する必要があるが、触媒金属と電極金属が高温時にミキシングしてしまう可能性が高いため[1.6]、成長温度は可能な限り低いことが望ましい。ここで CNT の CVD 成長における低温成長の代表的な方法に、プラズマ CVD (Plasma-Enhanced CVD: PECVD)法がある。PECVD 法による CNT 成長においては、炭化水素をプラズマ状態にして活性にし、触媒金属との反応性を高めることが可能となる[1.27]。しかし近年まで、PECVD 法による SWCNT の低温成長達成の報告はなかった。プラズマ状態になりイオン化した炭化水素種による、MWCNT と比較して不安定な SWCNT の優先的なエッチングまたは触媒金属のエッチングが起きてしまうためである。しかし近年、リモートプラズマもしくは大気圧非平衡プラズマを用いることで、SWCNT の低温成長が報告された[1.28-30]。イオン化した炭化水素種と比較して寿命が長いラジカルのみを触媒金属に到達できるようにしたため、イオン種と比較してダメージの少ないラジカルが成長に寄与し、先ほど述べた PECVD 法の問題点である SWCNT や触媒のエッチングを抑制できたと考えられている。このように、活性な反応種の制御は SWCNT の低温成長技術において非常に重要となる。

1.2 本研究の目的および本論文の構成

SWCNT の電子デバイス応用を考えた場合、その最大の問題点に SWCNT 成長温度が考えられる。その理由のひとつに、1.1 節において述べたような SGFET への SWCNT 応用に向けた課題である、電極金属上での SWCNT 成長が SWCNT の構造的な特徴を最大限に利用したデバイス構造作製のための、重要な成長プロセスであると考えられるためである。また、デバイス作製の全工程を考えた際には、上述した金属電極構造維持のように、CNT 成長以前の構造を維持する必要がある。以上のようなデバイス作製プロセスとの親和性を考えた場合、可能な限り CNT 成長温度を低くし、さらに CNT 成長時の a-C のような副生成物を可能な限り取り除くことで、デバイス作製プロセスとの間に高い親和性を保つことができる。

アルコールを原料とすることにより、他の炭化水素種と比較して SWCNT の低温成長が可能であると言われている[1.25]が、SWCNT の基板上での高密度成長を行う際には 800°C が必要となる[1.31,32]。ここで低温成長技術の代表的なものである PECVD 法は、上述したようなイオン化した炭化水素種の影響により SWCNT の成長が困難で

第1章

あることがわかっている。このような活性なガス種によるダメージを抑えつつ低温成長が可能な技術の一つに熱フィラメント CVD(Hot-Filament CVD)法があるが、SWCNT 成長に対する報告は、まだほとんどない[1.33]。

また、特に垂直構造 SGFET のような金属電極との間に微小接触面積が実現するような場合、金属電極表面の構造揺らぎがトランジスタ特性の揺らぎにつながると考えられる。なぜなら SSDFET の特性を決定するチャネルとソース/ドレイン電極間の仕事関数差は、電極表面の仕事関数揺らぎで容易に変化する可能性があるためである[1.34]。Okada 等が計算するように最表面の原子配列により CNTFET のトランジスタ特性が決定するとした場合[1.35]、ソース/ドレイン電極との接触面積が微小な垂直構造 SGFET は、その原子配列の揺らぎを顕著に現れる可能性が高い。

そこで本論文では、CNT の電子デバイス応用を目指した SWCNT 低温成長、および金属電極の仕事関数揺らぎに起因する FET 特性の揺らぎ抑制に着目した。SWCNT の低温成長では、特に現在 PECVD 法による SWCNT の高密度かつ低温成長の限界である 600°C 以下の SWCNT の高密度成長を目標に、HFCVD 法による SWCNT 成長を試みた。また、金属電極の仕事関数揺らぎを抑制するために、従来 CNTFET 特性測定に用いられるような多結晶金属ではなく、単結晶金属上で SWCNT を成長することによってその仕事関数揺らぎを抑制することを目的に、アルコール CVD 法による SWCNT 低温成長を試みた。

まず、第 2 章において本研究の解釈に必要な、各測定法における測定原理および成長装置の構造について示す。

第 3 章において、基板および触媒エンジニアリングという観点から、触媒金属と電極金属との間の、および基板である Si と電極金属との間の 2 元状態図を基に、その高温時の触媒失活の抑制可能な組み合わせを見出し、その条件の下で、ソース/ドレイン電極となりうる金属上でのアルコールを原料とした SWCNT 成長を試み、CNTFET 作製プロセスに適する電極金属選定の指針を打ち出した。また、さらにその金属上での SWCNT の高密度成長を試み、バッファ層による SWCNT 成長の制御技術の確立を目指した。

第 4 章において、気相エンジニアリングという観点から、SWCNT の低温成長技術の確立を目指し、高品質な SWCNT 成長が可能なアルコール CVD 法と、PECVD 法と

比較し SWCNT もしくは触媒金属へのダメージの低減が可能な HFCVD 法を組み合わせた CNT 成長を試みた。

第 5 章では、第 4 章において用いた HFCVD 法の成長機構解明を目指し、PECVD 法や熱 CVD 法における活性化エネルギーを比較することで、SWCNT 成長様式の差異を考察し、HFCVD 法による SWCNT 成長における C adatom の挙動解明を目指した。

最後に第 6 章において本研究で得られた結果をまとめ、本論文を総括した後に、今後の展望について議論する。

参考文献

- [1.1] M. Inagaki and L. R. Radovic: Carbon **40** (2002) 2279.
- [1.2] J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, and J. Tersoff: Science **300** (2003) 783.
- [1.3] Y. Saito, S. Uemura, and K. Hamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L346.
- [1.4] F. Ito, Y. Tomihari, Y. Okada, K. Konuma, and A. Okamoto: IEEE Electron Device Lett. **22** (2001) 426.
- [1.5] M. Nihei, A. Kawabata, and Y. Awano: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L721.
- [1.6] M. Nihei, M. Horibe, A. Kawabata, and Y. Awano: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 1856.
- [1.7] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker: Nature **393** (1998) 49.
- [1.8] F. Braun: Ann. Phys. Chem. **153** (1874) 556.
- [1.9] J. Bardeen and W. H. Brattain: Phys. Rev. **71** (1948) 230.
- [1.10] S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices (WILEY-INTERSCIENCE, New York, 1981) 2nd ed., Chap. 8.
- [1.11] A. M. Morales and C. M. Lieber: Science **279** (1998) 208.
- [1.12] X. Duan and C. M. Lieber: Adv. Mater. **12** (2000) 298.
- [1.13] S. Iijima: Nature **354** (1991) 56.
- [1.14] S. Iijima and T. Ichihashi: Nature **363** (1993) 603.
- [1.15] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, and R. Beyers: Nature **363** (1993) 605.
- [1.16] R. S. Wagner and W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett. **4** (1964) 89.
- [1.17] E. I. Givargizov: J. Cryst. Growth **31** (1975) 20.
- [1.18] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai: Science **283** (1998) 512.
- [1.19] H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen, and M. Meyyappan: Nano Lett. **4** (2004) 1247.
- [1.20] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 631.
- [1.21] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1579.
- [1.22] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: Phys. Rev. B **46** (1992)

1804.

- [1.23] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 2447.
- [1.24] Y. Nosho, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 073105.
- [1.25] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno: Chem. Phys. Lett. **360** (2002) 229.
- [1.26] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima: Science **306** (2004) 1362.
- [1.27] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 1776.
- [1.28] T. Kato, G. H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, and K. Tohji: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1278.
- [1.29] G. Zhong, M. Tachiki, H. Umezawa, T. Fujisaki, H. Kwarada, and I. Ohdomari: Chem. Vap. Deposition **10** (2004) 125.
- [1.30] T. Nozaki, K. Ohnishi, K. Okazaki, and U. Kortshagen: Carbon **45** (2007) 364.
- [1.31] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, and S. Maruyama: Chem. Phys. Lett. **385** (2004) 298.
- [1.32] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, and T. Edamura: Chem. Phys. Lett. **403** (2005) 320.
- [1.33] T. Okazaki and H. Shinohara: Chem. Phys. Lett. **376** (2003) 606.
- [1.34] A. W. Dweydari and C. H. B. Mee: Phys. Status Solidi A **27** (1975) 223.
- [1.35] S. Okada and A. Oshiyama: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 206804.