

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4834950号
(P4834950)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 8 B
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 8 A
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00	
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02	1 O 1 F
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/06	Z N M F
請求項の数 9 (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-320709 (P2003-320709)
 (22) 出願日 平成15年9月12日(2003.9.12)
 (65) 公開番号 特開2005-93472 (P2005-93472A)
 (43) 公開日 平成17年4月7日(2005.4.7)
 審査請求日 平成18年7月31日(2006.7.31)

(73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100120640
 弁理士 森 幸一
 (74) 代理人 100076059
 弁理士 逢坂 宏
 (72) 発明者 白石 誠司
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 審査官 棚田 一也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界効果半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゲート電極と、このゲート電極に対しゲート絶縁膜を介して設けられたソース電極及びドレイン電極と、これらの電極間に形成された電流通路としてのチャンネル層とによって構成された電界効果半導体装置を製造するに際し、

カーボンナノチューブの分散液を調製する工程と、

しかる後に、前記分散液を前記ゲート絶縁膜上にて前記ソース電極と前記ドレイン電極との間に滴下し、前記チャンネル層のパターンに付着する工程と、

しかる後に、前記分散液を乾燥することによって、前記カーボンナノチューブからなる前記チャンネル層を形成する工程と

を有する、電界効果半導体装置の製造方法。

【請求項2】

選別された良質カーボンナノチューブを溶媒に分散し、この分散液を前記パターンに滴下し、乾燥する、請求項1に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

【請求項3】

前記カーボンナノチューブをレーザーアブレーション法又は化学的気相成長法により作製する、請求項1に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

【請求項4】

前記レーザーアブレーション法で作製した前記カーボンナノチューブを精製し、この精製後の良質カーボンナノチューブを溶媒に分散し、この分散液を前記パターンに滴下し、

乾燥する、請求項 3 に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記チャンネル層における前記カーボンナノチューブの分散度を 0.1 本 / μm^2 以上、 10 本 / μm^2 以下に形成する、請求項 1 に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

長さが 0.1 μm 以上、 10 μm 以下のカーボンナノチューブを用いる、請求項 1 に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記カーボンナノチューブとして単層カーボンナノチューブを用いる、請求項 1 に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

10

【請求項 8】

前記溶媒としてエタノール又はジメチルホルムアミドを用いる、請求項 2 又は請求項 4 に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

p 型又は n 型及び p-n 型動作するトランジスタを製造する、請求項 1 に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電界効果トランジスタ等の電界効果半導体装置の製造方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、1991年に飯島によって発見された炭素のみからなる筒状炭素分子であり、理想的には壁面は炭素6員環のみから構成されている。図10(a)に示すように、単層カーボンナノチューブ42は、1枚の長方形のグラフェンシート41を筒状に丸め、長方形の辺を継ぎ目がないようにつなげたものと考えられる。多層カーボンナノチューブは、直径の異なる円筒状のカーボンナノチューブが何層にも入れ子状に積層したものである。

【0003】

30

図10(b)に示すように、カーボンナノチューブでは、直径の違い以外に、グラフェンシートを丸める向きの違い、即ち、円周方向に対する炭素6員環の配向の違いによって、らせん度(キラリティ)の異なる種々のカーボンナノチューブ、例えば、らせん型カーボンナノチューブ43、ジグザグ型カーボンナノチューブ44、アームチェア型カーボンナノチューブ45等がある。

【0004】

一方、上記したような単層カーボンナノチューブを化学的気相成長法(CVD)によってランダムにソース/ドレイン電極間に成長させることにより、チャンネル層が単層カーボンナノチューブからなる電界効果トランジスタを作製することができる(例えば、後記の非特許文献1参照)。

40

【0005】

具体的には、触媒としてニッケロセンなど、炭素源としてメタンガスなどを利用し、 $50 \sim 80$ で加熱することでナノチューブを作製し、それをチャンネル層に堆積させることでデバイスを製造している。

【0006】

また、後記の非特許文献1によれば、チャンネル層における単層カーボンナノチューブが 1 本 / μm^2 程度にまで疎であると On/Off 比が5桁、移動度が $7\text{cm}^2/Vs$ という良好な電界効果トランジスタ(FET)特性を示すことが分かっている。これは、単層カーボンナノチューブの有するバリスティック(ballistic)伝導性を生かした例である。

【0007】

50

【非特許文献1】APPLIED PHYSICS LETTERS 82, E. S. Snow et al, (2003), 2145

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上述したような従来例は、カーボンナノチューブをCVD法によりソース/ドレイン電極間に直接に成長させているだけなので、カーボンナノチューブの壁面がうねっていたり、炭素5員環や炭素7員環を含有するため、きれいな壁面構造ではない。このような壁面構造のカーボンナノチューブを用いて作製された電界効果トランジスタは、電子がすぐに散乱してしまったりして、移動度が低くなる。また、その製造プロセスは容易ではない。

10

【0009】

これを解決して更なる高移動度の電界効果トランジスタを期待するには、例えば、高温合成法であるレーザーアブレーション法で作製したカーボンナノチューブを用いる方がよい。レーザーアブレーション法により作製されたカーボンナノチューブはより欠陥が少なく特性の良い、ほぼ炭素6員環のみからなる壁面構造を有することが電子顕微鏡観察から明らかとなっている(M. Shiraishi et al., Chem. Phys. Lett. 358 (2002) 213.)。

【0010】

しかしながら、このカーボンナノチューブは精製プロセスが必要であり、その際にカーボンナノチューブ同士がそのファン・デル・ワールス力で太いバンドルを形成する。精製プロセスとしては、具体的には、過酸化水素水中で100 還流処理を5時間行った後、NaOH溶液中で超音波処理を行う。この精製プロセスにおけるカーボンナノチューブのバンドル化によってチャンネル材料としての伝導パスが増えてしまい、結果的に、デバイスパフォーマンス(デバイス特性)を悪化させる。即ち、カーボンナノチューブを均一に分散させてバンドルを細くする処理が必要になる。(なお、このようないわゆる有機半導体電界効果トランジスタはコストの面やプラスチック基板などを用いた際の成型のフレキシビリティなどの面でシリコン系デバイスに置き換えようという動機から研究が進められている。)

20

【0011】

本発明は、上述したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、壁面構造の欠陥がより少なく特性の良いカーボンナノチューブを用いることができ、このカーボンナノチューブを均一に分散させた電流通路を有し、高移動度を有する等のデバイス特性に優れた電界効果半導体装置を容易に製造する方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

即ち、本発明は、カーボンナノチューブをチャンネル層等の電流通路に用いた電界効果半導体装置を製造するに際し、

カーボンナノチューブの分散液を調製する工程と、

前記分散液を所定パターンに付着する工程と、

前記分散液を乾燥することによって、カーボンナノチューブからなる前記電流通路を形成する工程と

40

を有する、電界効果半導体装置の製造方法に係るものである(以下、本発明の第1の製造方法と称することがある。)

【0013】

また、カーボンナノチューブをチャンネル層等の電流通路に用いた電界効果半導体装置を製造するに際し、

レーザーアブレーション法により前記カーボンナノチューブを作製する工程と、

前記カーボンナノチューブの分散液を調製する工程と、

前記分散液を所定パターンに付着する工程と、

前記分散液を乾燥することによって、カーボンナノチューブからなる前記電流通路を形成する工程と

50

を有する、電界効果半導体装置の製造方法に係るものである（以下、本発明の第2の製造方法と称することがある。）。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、カーボンナノチューブの分散液を所定パターンに付着し、乾燥することによって、カーボンナノチューブからなるチャンネル層等の前記電流通路を形成する工程を有するので、例えば、前記分散液を作製する段階でカーボンナノチューブの選別を行い、選別された良質のカーボンナノチューブのみを用いれば、壁面構造の欠陥がより少なく特性の良いカーボンナノチューブのみが前記電流通路に均一に分散され、高移動度を有する電界効果半導体装置を製造することができる。また、前記カーボンナノチューブの前記分散液を所定パターンに付着し、乾燥するだけなので、作製が容易である。従って、これにより得られる電界効果半導体装置は、例えば低活性化エネルギー及び低電流のため低温下でも良好に動作する等の優れた性能を有する。

10

【0015】

また、レーザーアブレーション法により前記カーボンナノチューブを作製する工程を行うことによって、上述したような良質のカーボンナノチューブの選別を行わなくても、欠陥がより少なく特性の良い、ほぼ炭素6員環のみからなる壁面構造のカーボンナノチューブをレーザーアブレーションで作製することができ、工程が一層容易となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の第1の電界効果半導体装置の製造方法は、選別された良質カーボンナノチューブを溶媒に分散し、この分散液を所定パターンに滴下し、乾燥することが好ましい。この場合、前記カーボンナノチューブはレーザーアブレーション法又は化学的気相成長法により作製されたものを用いることができる。これによれば、選別された前記良質カーボンナノチューブを均一に分散することができるので、低温下（例えば室温以下）で動作することができること、高い移動度を有する等の優れた性能を有する電界効果半導体装置を簡便に製造することができる。

20

【0017】

本発明の第2の電界効果半導体装置の製造方法は、前記レーザーアブレーション法で作製した前記カーボンナノチューブを精製し、この精製後の良質カーボンナノチューブを溶媒に分散し、この分散液を所定パターンに滴下し、乾燥することが好ましい。高温合成法である前記レーザーアブレーション法で作製されたカーボンナノチューブは欠陥がより少なく特性の良い、ほぼ炭素6員環のみからなる壁面構造を有し、このカーボンナノチューブを均一に分散することにより、低温下（例えば室温以下）で動作することができ、高い移動度を有する等の優れた性能を有する電界効果半導体装置を簡便に製造することができる。

30

【0018】

本発明において、チャンネル層等の前記電流通路における前記カーボンナノチューブの分散度を0.1本/ μm^2 以上、10本/ μm^2 以下に形成することが好ましい。分散度が10本/ μm^2 を超えた場合、電界効果半導体装置としての動作が極端に悪くなることがある。これは、パーコレーションの理論により、長さが0.1 μm 以上、10 μm 以下のカーボンナノチューブに対応する。

40

【0019】

また、前記カーボンナノチューブとして単層カーボンナノチューブを用いることが好ましい。多層カーボンナノチューブでも使用可能であるが、前記単層カーボンナノチューブの方がより容易に作製することができ、また壁面完全性が良好であるので電子のバリスティック伝導性に優れている。

【0020】

さらに、前記溶媒としてエタノール又はジメチルホルムアミド（DMF）を用いることが好ましい。

50

【 0 0 2 1 】

本発明の電界効果半導体装置の製造方法は、図 1 に示すようなゲート電極 1 と、このゲート電極 1 に対しゲート絶縁膜 2 を介して設けられたソース電極 3 及びドレイン電極 4 と、これらの電極 3、4 間に形成された前記電流通路としてのチャネル層 5 とによって構成された電界効果トランジスタ 6 を製造するのに好適に用いられる。この場合、p 型又は / 及び n 型動作するトランジスタ 6 等のトランジスタを簡便に製造することができる。また、電界効果トランジスタ 6 は、低活性化エネルギー及び低電流のため低温（例えば室温以下）でも動作することができ、高い移動度を有する。

【実施例】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明の好ましい実施例を図面参照下に説明する。

【 0 0 2 3 】

実施例 1

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、Ni / Co を 0 . 6 a t % づつ含有する炭素ターゲットを用いてレーザーアブレーション法により作製した。作製温度は 1 2 0 0 度であった。作製後、過酸化水素水、塩酸、NaOH 水溶液を順に用いて精製処理を行った (M. Shiraishi et al. CPL 358 (2002), 213)。精製後の純度は 9 5 % 以上であることを電子顕微鏡・EDX による組成分析、ラマン分光法などで確認した。

【 0 0 2 4 】

上記のようにして得られた SWNT をジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中で 2 時間超音波による分散処理を施し、さらに遠心分離機 (4 0 0 0 r p m、1 5 分間) によって上澄みのよく分散された SWNT のみを抽出した。

【 0 0 2 5 】

そして、この分散液を、図 1 (a) に示すような電界効果トランジスタ (FET) 構造の SiO₂ / Si 基板 (電極 Fe / Au = 1 0 / 2 0 0 n m、ゲート幅 (L_{sd}) 2 0 μ m、ゲート長 (w) 3 3 0 μ m、酸化膜厚 (L_{ox}) 1 0 0 n m) に滴下し、乾燥させた。DMF を乾燥させた後の SWNT の AFM 像を図 1 (b) 及び (c) に示す。なお、図 1 (b) は、図 1 (a) における A 部の AFM 像であり、図 1 (c) は、SWNT からなるチャネル層 5 の AFM 像である。

【 0 0 2 6 】

典型的には、SWNT の長さは 2 ~ 3 μ m であった。これはパーコレーションの理論から SWNT の密度が平均で約 2 ~ 3 本 / μ m² であることを意味する。これが 1 0 本 / μ m² を超える場合、電界効果トランジスタとしての動作が極端に悪くなるのが分かっている。

【 0 0 2 7 】

図 2 は、上記の方法で作製した SWNT - FET の動作特性を示すグラフである。ソース / ドレイン電極間の電圧 (V_{sd}) は 0 . 1 V とし、ゲート電圧に対するソース / ドレイン電極間の電流 (I_{sd}) の変化を測定した。また、実験は室温で行った。図 2 より明らかなように、マイナスゲート側で電流が流れる傾向がわかり、このことから SWNT - FET が p 型動作していることが分かる。SWNT の極性に関しては、これまで報告されてきたものと一致する。

【 0 0 2 8 】

ここで、チャネル長 (L_{sd})、ゲート長 (w)、SiO₂ の誘電率 (ε = 4 . 0)、SiO₂ 酸化膜の膜厚 (L_{ox}) などを用いて、移動度 (μ) を下記式 (1) で表すことができる。

【 0 0 2 9 】

【数 1】

$$\mu_{eff} = \frac{dI_{sd}}{dV_g} \times \frac{L_{ox} L_{sd}}{\epsilon V_{sd} w} \quad \dots \text{式 (1)}$$

10

20

30

40

50

【0030】

上記式(1)から移動度を求めると、約 $0.5 \sim 7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高移動度のFETが得られたことが分かった。従来の有機FETと比較した場合、室温領域で十分な移動度を得ることができた。例えば、チャネル層を構成する材料としてフラーレン分子(C_{60})を用いたFETの移動度は最高値で $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ペンタセンなどの縮合芳香族系のFETでは最高値が $2 \sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、その他の材料では $10 \sim 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ がせいぜいであり、本発明によるFETの移動度($0.5 \sim 7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)はポリシリコン、アモルファスシリコンのそれに匹敵する。

【0031】

次に、デバイス動作の温度特性を測定すると共に、移動度の温度特性も調べた。結果を図3及び図4に示す。移動度に関してはシリコンにおいて同様の研究がなされており、その式を用いてfittingを行ったので図4に曲線で示す。

10

【0032】

図4に示すように、シリコンの場合は低温側で成立しなくなる様相がわかる。結晶系では低温でキャリアがfreeze outする関係で移動度がゼロに限りなく近づく、即ちデバイスが動作しなくなる。これに対し、本発明に基づく製造方法により作製されたSWNT-FETは、図3及び図4より明らかなように、低温でも室温とほぼ同様の移動度を保ちながらデバイス動作することが確認された。即ち、本発明に基づく製造方法により作製したSWNT-FETは他の有機材料よりも高移動度を有する上に、低温動作できるというSiなどの結晶系半導体では実現できない動作を保証している。

20

【0033】

図5は、上述したと同様の方法によりサンプルデバイスを作製し、このデバイスについて測定温度を変えて、 $I_{sd} - V_g$ 特性を測定した時の結果を示すグラフである。ソース/ドレイン電極間の電圧(V_{sd})は 10 V とした。なお、このサンプルデバイスは、図1に示すような SiO_2/Si 基板(電極 $\text{Fe}/\text{Au} = 10/200 \text{ nm}$ 、ゲート幅(L_{sd}) $20 \mu\text{m}$ 、ゲート長(w) $330 \mu\text{m}$ 、酸化膜厚(L_{ox}) 100 nm)のFET構造とした。図5より明らかなように、低温環境下においても室温とほぼ同様のデバイス動作が可能であった。また、p型又はn型の両極性(ambipolar)のいずれかのトランジスタ動作特性を有することも明らかとなった。

【0034】

図6は、上述したと同様の方法によりサンプルデバイスを作製し、このデバイスについてゲート電圧(V_g)及び測定温度を変えて、 $I_{sd} - V_{sd}$ 特性を測定した時の結果を示すグラフである。なお、このサンプルデバイスは、図1に示すような SiO_2/Si 基板(電極 $\text{Fe}/\text{Au} = 10/200 \text{ nm}$ 、ゲート幅(L_{sd}) $20 \mu\text{m}$ 、ゲート長(w) $330 \mu\text{m}$ 、酸化膜厚(L_{ox}) 100 nm)のFET構造とした。図6より明らかなように、低温環境下においてもデバイス動作が可能であった。

30

【0035】

図7は、上述したと同様の方法によりサンプルデバイスを作製し、このデバイスについてゲート電圧(V_g)を変えて、 $I_{sd} - V_{sd}$ 特性を測定した時の結果を示すグラフである。測定温度は 20 K とした。なお、このサンプルデバイスは、図1に示すような SiO_2/Si 基板(電極 $\text{Fe}/\text{Au} = 10/200 \text{ nm}$ 、ゲート幅(L_{sd}) $20 \mu\text{m}$ 、ゲート長(w) $330 \mu\text{m}$ 、酸化膜厚(L_{ox}) 100 nm)のFET構造とした。図7より明らかなように、低温環境下においてもデバイス動作が可能であった。

40

【0036】

図8は、上述したと同様の方法によりサンプルデバイスを作製し、このデバイスについて測定温度とソース/ドレイン電極間の電流(I_{sd})との関係を測定したグラフである。ソース/ドレイン電極間の電圧(V_{sd})は 0.1 V とし、またゲート電圧を 0 V とした。なお、このサンプルデバイスは、図1に示すような SiO_2/Si 基板(電極 $\text{Fe}/\text{Au} = 10/200 \text{ nm}$ 、ゲート幅(L_{sd}) $20 \mu\text{m}$ 、ゲート長(w) $330 \mu\text{m}$ 、酸化膜厚(L_{ox}) 100 nm)のFET構造とした。図8より明らかなように、環境温度が 80 K

50

以上のとき、活性化エネルギーは 3 meV と非常に小さかった。例えば、このデバイスの SWNT に代わりチャンネル層にフラーレン分子 (C_{60}) を用いた場合は活性化エネルギーは 90 meV 、フラーレン分子 (C_{70}) を用いた場合は 110 meV 、ペンタセンを用いた場合は 16 meV 、 Cu-PC (銅フタロシアニン) を用いた場合は 160 meV である。これにより、 SWNT-FET は低活性化エネルギー及び低電流のため低温環境下においても動作可能であることが分かる。

【0037】

図9は、上述したと同様の方法によりサンプルデバイスを作製し、このデバイスについて測定温度とソース/ドレイン電極間の電流 (I_{sd}) との関係を示したグラフである。ゲート電圧 (V_g) は 0 V 、 -20 V で測定した。なお、このサンプルデバイスは、図1

10

【0038】

以上より明らかのように、本発明に基づく電界効果半導体装置の製造方法よれば、レーザーアブレーション法で作製したカーボンナノチューブを精製し、この精製後の良質カーボンナノチューブを溶媒に分散し、この分散液を所定パターンに滴下し、乾燥することによって、カーボンナノチューブからなる前記チャンネル層を形成するので、壁面構造の欠陥がより少なく特性の良いカーボンナノチューブのみが前記チャンネル層に均一に分散された

20

【0039】

以上、本発明を実施の形態及び実施例について説明したが、上述の例は、本発明の技術的思想に基づき種々に変形が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の実施の形態及び実施例による電界効果トランジスタの構造例及び AFM 像である。

30

【図2】本発明の実施例による電界効果トランジスタの $V_g - I_{sd}$ 特性グラフである。

【図3】同、電界効果トランジスタの温度特性グラフである。

【図4】同、電界効果トランジスタの温度と移動度との関係を示すグラフである。

【図5】同、電界効果トランジスタの異なる温度による $V_g - I_{sd}$ 特性グラフである。

【図6】同、電界効果トランジスタの $V_{sd} - I_{sd}$ 特性グラフである。

【図7】同、電界効果トランジスタの $V_{sd} - I_{sd}$ 特性グラフである。

【図8】同、電界効果トランジスタの温度と電流との関係を示すグラフである。

40

【図9】同、電界効果トランジスタの温度と電流との関係を示すグラフである。

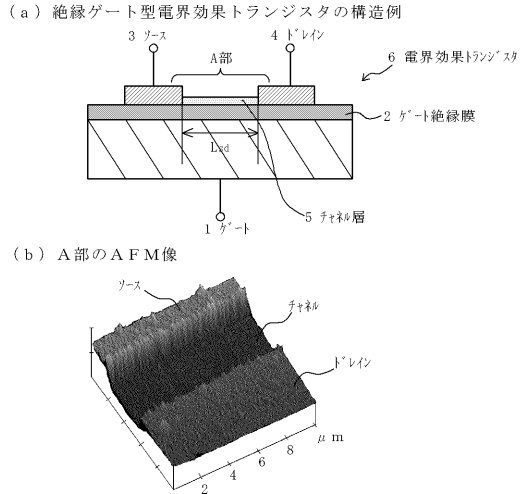
【図10】カーボンナノチューブの分子構造を示す概略図である。

【符号の説明】

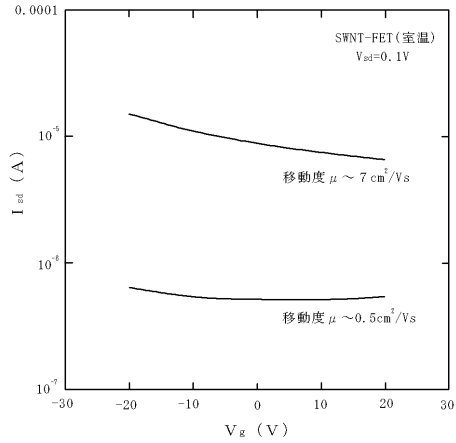
【0041】

1 ... ゲート電極、2 ... ゲート絶縁膜、3 ... ソース電極、4 ... ドレイン電極、
5 ... チャンネル層、6 ... 電界効果トランジスタ

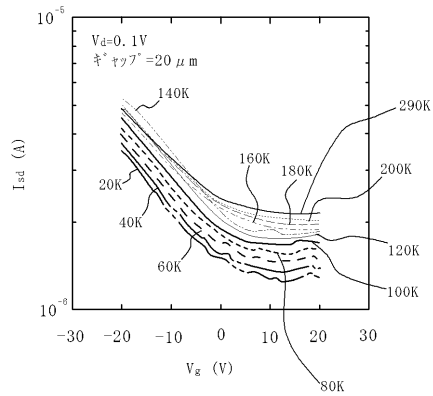
【図1】



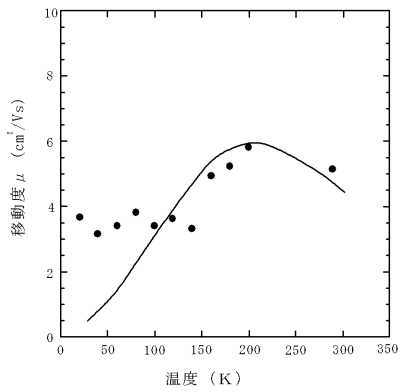
【図2】



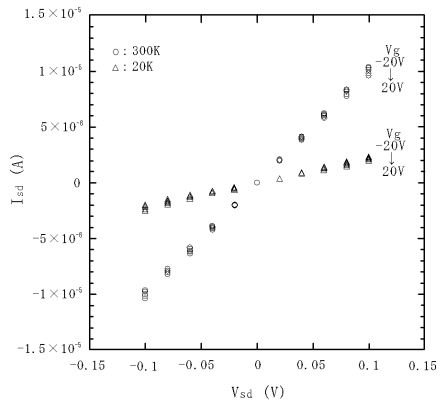
【図3】



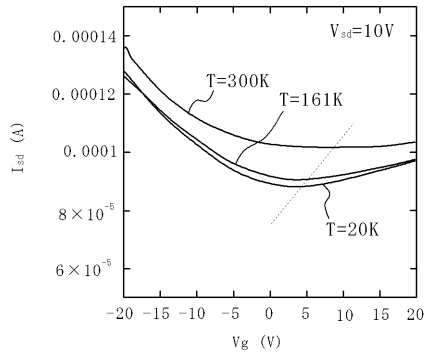
【図4】



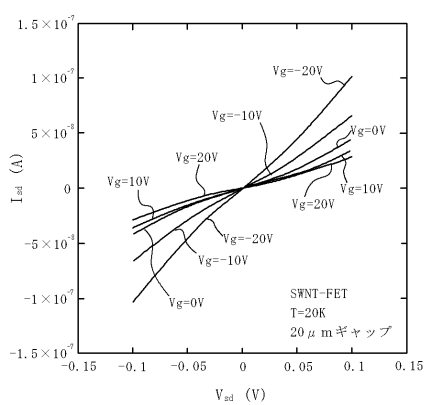
【図6】



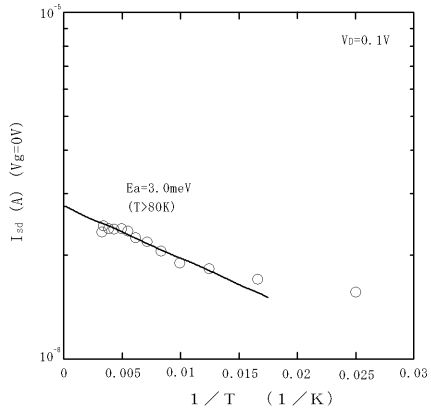
【図5】



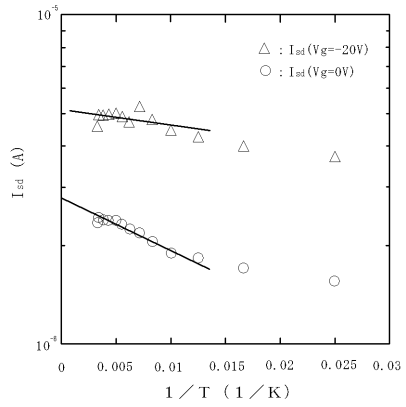
【図7】



【 図 8 】

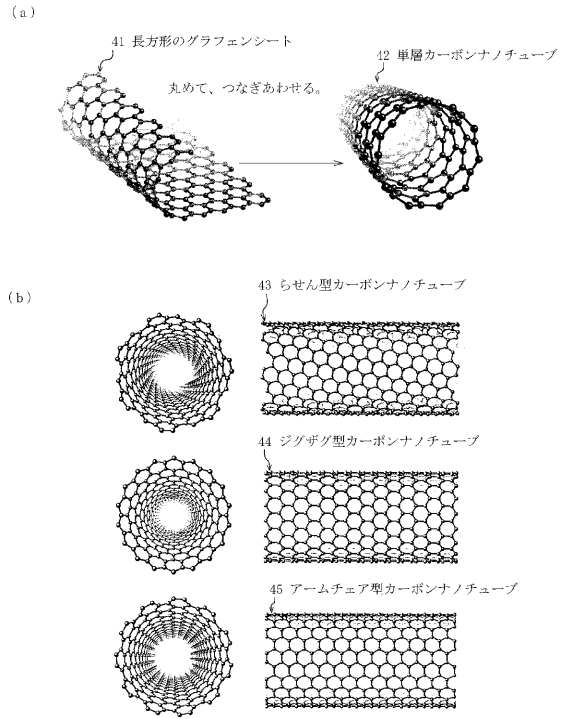


【 図 9 】



【 図 10 】

カーボンナノチューブの分子構造



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 29/06 (2006.01) H 0 1 L 29/06 6 0 1 N

(56)参考文献 特開2002-346996(JP,A)
特開2003-017508(JP,A)
特開2003-258336(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6
B 8 2 B 3 / 0 0
C 0 1 B 3 1 / 0 2
C 2 3 C 1 4 / 0 6
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6
H 0 1 L 2 9 / 0 6