

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-101424

(P2005-101424A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 29/786	HO 1 L 29/78 6 1 8 B	5 F 0 4 5
B 8 2 B 3/00	B 8 2 B 3/00	5 F 0 5 3
HO 1 L 21/203	HO 1 L 21/203 Z	5 F 1 0 3
HO 1 L 21/205	HO 1 L 21/205	5 F 1 1 0
HO 1 L 21/208	HO 1 L 21/208 Z N M Z	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-335051 (P2003-335051)  
 (22) 出願日 平成15年9月26日 (2003.9.26)

(71) 出願人 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
 (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  
 (72) 発明者 阿多 誠文  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
 ニー株式会社内  
 Fターム(参考) 5F045 AA03 AB07 BB16 CA15 HA03  
 5F053 AA06 DD20 FF01 GG10 LL10  
 PP02 RR20

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

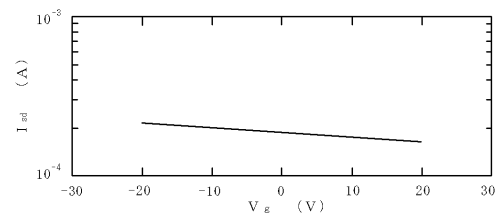
(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブを均一に分散させたチャネル層等の電流通路を有し、またカーボンナノチューブのバンドル化によるデバイス特性の低下を防ぐことができる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。

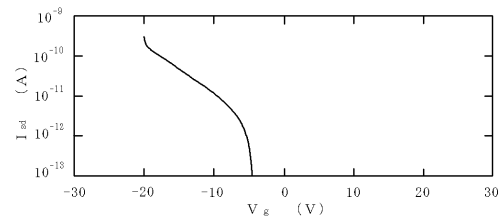
【解決手段】 カーボンナノチューブをチャネル層5に用いた電界効果トランジスタ6等の電界効果半導体装置を製造するに際し、前記カーボンナノチューブに対してプラズマ処理を行うことによって前記カーボンナノチューブの物理的又は化学的状態を変化させる工程を有する、電界効果半導体装置の製造方法。

【選択図】 図1

(a) プラズマ処理前



(b) プラズマ処理後



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カーボンナノチューブを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、前記カーボンナノチューブに対してプラズマ処理を行うことによって前記カーボンナノチューブの物理的又は化学的状態を変化させる工程を有する、電界効果半導体装置の製造方法。

## 【請求項 2】

前記カーボンナノチューブからなる前記電流通路を形成した後、前記プラズマ処理を行う、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 4】

前記プラズマとして RF プラズマを用いる、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 5】

前記プラズマ処理のプラズマソースとして酸素又は水素を用いる、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 6】

前記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前記電流通路を形成する、請求項 1 に記載した電界効果半導体装置の製造方法。 20

## 【請求項 7】

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、請求項 6 に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

## 【請求項 8】

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 9】

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  $0.1 \text{ 本} / \mu\text{m}^2$  以上、 $10 \text{ 本} / \mu\text{m}^2$  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。 30

## 【請求項 10】

長さが  $0.1 \mu\text{m}$  以上、 $10 \mu\text{m}$  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 11】

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 7 に記載した電界効果半導体装置の製造方法。

## 【請求項 12】

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前記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。 40

## 【請求項 13】

p 型又は n 型及び n 型動作するトランジスタを製造する、請求項 1 又は請求項 12 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。

## 【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3(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】

図3(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。

10

## 【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)。

## 【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、50~80で加熱することにより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。

20

## 【0006】

また、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/ $\mu\text{m}^2$ 程度にまで疎であるとOn/Off比が5桁、移動度が $7\text{cm}^2/\text{Vs}$ 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ック(ballistic)伝導性を生かした例である。

## 【0007】

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

## 【発明の開示】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかしながら、カーボンナノチューブ同士はそのファン・デル・ワールス力以太いバンドルを形成し、1本1本に独立させることがその強いファン・デル・ワールス力のために容易ではない。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キャリア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た状態を作り出す処理が必要になる。

## 【0009】

また、ソース/ドレイン電極間に、カーボンナノチューブをCVD法によって成長させる場合も、又はカーボンナノチューブを分散させる場合も、上記したナノチューブのバンドル構造ゆえに所望とする分散度を得ることは困難である。

40

## 【0010】

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、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、またカーボンナノチューブのバンドル化によるデバイス特性の低下を防ぐことができる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。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

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

50

導体装置を製造するに際し、前記カーボンナノチューブに対してプラズマ処理を行うこと  
によって前記カーボンナノチューブの物理的又は化学的状態を変化させる工程を有する、  
電界効果半導体装置の製造方法に係るものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、前記カーボンナノチューブに対してプラズマ処理を行うことによつて  
前記カーボンナノチューブの物理的又は化学的状態を変化させる工程を有するので、カー  
ボンナノチューブの伝導パスの数を減らすことができ、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、デバイスパフォーマンス（デバイス特性）が良好な電界効果半  
導体装置を容易に製造することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明において、上記した「カーボンナノチューブの物理的状態を変化させる」とは、  
例えば、前記プラズマ処理により一部の前記カーボンナノチューブを酸化・燃焼させるこ  
とでエッチングすることを意味する。また、上記した「カーボンナノチューブの化学的状  
態を変化させる」とは、例えば、前記プラズマ処理による酸素等の原子で一部の前記カー  
ボンナノチューブの壁面を終端させることで非局在電子を電子化し、伝導性を意図的  
に低下させることを意味する。前者のケースでは、余分なナノチューブを除去することで  
、また後者のケースでは、余分なナノチューブがキャリア伝導を担わないようにするこ  
とで、所望のデバイス特性を有する電界効果半導体装置の作製を行う。

20

【0014】

本発明は、前記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した  
後、前記プラズマ処理を行うことが好ましい。これにより、前記チャンネル層のバンドル化  
した前記カーボンナノチューブに対して前記プラズマ処理を行い、所定の前記カーボンナ  
ノチューブを酸化又はエッチングして太いバンドルを細くし、所望とする分散度を有する  
前記カーボンナノチューブからなる前記電流通路を一層容易に形成することができる。

【0015】

前記プラズマとしてはRFプラズマを用いることが好ましく、プラズマソースとしては  
酸素又は水素を用いることができる。また、前記プラズマ処理における条件は特に限定さ  
れるべきものではないが、例えば酸素プラズマの条件としては、出力は15W以下が好ま  
しく、プラズマ印加時間は3分以下が好ましい。

30

【0016】

前記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に際し、化  
学的気相成長法によって前記電流通路に直接前記カーボンナノチューブを成長させる場合  
は、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とがある。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半導体装置は、電子がすぐに散乱してしまったりして、移  
動度が低くなり易い。

【0017】

これに対し、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.）。

40

【0018】

そこで、本発明は、前記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  
ることが好ましい。具体的には、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。なお、本発明に基づく電  
界効果半導体装置の製造方法において、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、化学的気相成長法、アーク放電法により作製されたものを用いることができる。

50

## 【0019】

これによれば、前記良質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、前記良質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ことができるので、壁面構造がより欠陥が少なく特性の良いカーボンナノチューブのみを前記電流通路に均一に分散した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。

## 【0020】

また、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より欠陥が少なく特性の良い壁面構造を有し、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、優れた性能を有する電界効果半導体装置を容易に製造することができる。前記精製方法としては、例えば、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。

10

## 【0021】

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/ $\mu\text{m}^2$ 以上、 $10$ 本/ $\mu\text{m}^2$ 以下に形成することが好ましい。分散度が $10$ 本/ $\mu\text{m}^2$ 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 $0.1$   $\mu\text{m}$ 以上、 $10$   $\mu\text{m}$ 以下のカーボンナノチューブに対応する。

20

## 【0022】

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。

## 【0023】

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。

## 【0024】

本発明の電界効果半導体装置の製造方法は、図2(a)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ンネル層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n型及び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。これによれば、前記電流通路としてのチャンネル層5における、前記カーボンナノチューブの不要なキャリア伝導パスを減らすことができ、高移動度及び高On/Off比の両立が可能であり、デバイス特性が良好である。

30

## 【実施例】

## 【0025】

以下、本発明の好ましい実施例を図面参照下に説明する。

40

## 【0026】

実施例1

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、Ni/Coを0.6at%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1200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. Shiraiishi et al. CPL 358 (2002), 213)。精製後の純度は95%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。

## 【0027】

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

50

超音波による分散処理を施し、さらに遠心分離機（4000rpm、15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。

【0028】

そして、この分散液を、図2(a)に示すような電界効果トランジスタ(FET)構造のSiO<sub>2</sub>/Si基板(電極Fe/Au=10/200nm、ゲート幅(L<sub>sd</sub>)2μm、ゲート長(w)162.5μm、酸化膜厚(L<sub>ox</sub>)100nm)に滴下し、乾燥させた。DMFを乾燥させた後のSWNTのAFM像を図2(b)及び(c)に示す。なお、図2(b)は、図2(a)におけるA部のAFM像であり、図2(c)は、SWNTからなるチャンネル層5のAFM像である。なお、多層カーボンナノチューブ(MWNT)を用いた場合も作製方法は上記と同様である。

10

【0029】

典型的には、SWNTの長さは2~3μm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/μm<sup>2</sup>であることを意味する。これが10本/μm<sup>2</sup>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ことが分かっている。

【0030】

上記の方法で作製したSWNT-FETについて、300Kの条件下でFET特性を測定した。結果を図1(a)に示す。ソース/ドレイン電極間の電圧(V<sub>sd</sub>)は0.1V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<sub>sd</sub>)の変化を測定した。図1(a)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。また、p型又はn型の両極性(am bipolar)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。

20

【0031】

ここで、チャンネル長(L<sub>sd</sub>)、ゲート長(w)、SiO<sub>2</sub>の誘電率(ε=4.0)、SiO<sub>2</sub>酸化膜の膜厚(L<sub>ox</sub>)などを用いて、移動度(μ)を下記式(1)で表すことができる。

【0032】

【数1】

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

30

【0033】

上記式(1)から移動度を求めると、約5cm<sup>2</sup>/Vsであった。しかしながら、On/Off比は1桁以下なのでデバイスとして実用上問題があった。

【0034】

次に、このデバイスに対して酸素プラズマ処理を行った。ここで、酸素以外にエッチング性又は酸化性を有し、カーボンナノチューブに適切なダメージを与えることができるガス種、例えば水素を用いても効果は同様である。酸素プラズマ処理の条件は出力15W、時間は3分間とした。出力、時間等の条件は特に限定されるべきものではないが、例えば酸素プラズマの場合、出力は15W以下が好ましく、プラズマ印加時間は3分以下が好ましい。

40

【0035】

このプラズマ処理後のデバイスについて上記と同様にしてFET特性を測定した。結果を図1(b)に示す。図1(b)より明らかなように、On/Off比が3桁以上取れるようになったことが分かる。移動度は6×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/Vsと3桁低くなるが、例えばAlq<sub>3</sub>をチャンネル層の材料として用いた場合より2桁良く、またトリフェニルジアミン(TPD)を用いた場合と同程度の移動度を有するので、有機FETデバイスとしては十分な値である。

【0036】

以上より明らかなように、本発明に基づく製造方法によれば、前記カーボンナノチューブ

50

ブに対してプラズマ処理を行うことによって前記カーボンナノチューブの物理的又は化学的状态を変化させたので、カーボンナノチューブのチャンネル層における不要なキャリア伝導パスを減らすことができ、高移動度及び高On/Off比の両立が可能であり、デバイス特性が良好な電界効果トランジスタを容易に製造することができた。

【0037】

また、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したので、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を前記チャンネル層に均一に分散した電界効果トランジスタを製造することができた。さらに、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、作製が容易であった。

10

【0038】

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。

【0039】

例えば、上記に1つの素子に対してプラズマ処理を行う例を挙げたが、共通基板上の複数の素子に対して一括してプラズマ処理を行い、このプラズマ処理後、素子毎にスクライプしてもよい。また、前記プラズマ処理は前記カーボンナノチューブを所定パターンに滴下し、乾燥した状態で行うのが好ましいが、例えば半乾燥状態で行っても良い。

20

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の実施例による電界効果トランジスタの $V_g - I_{sd}$ 特性を比較して示すグラフである。

【図2】同、電界効果トランジスタの構造例及びプラズマ処理前のAFM像である。

【図3】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】

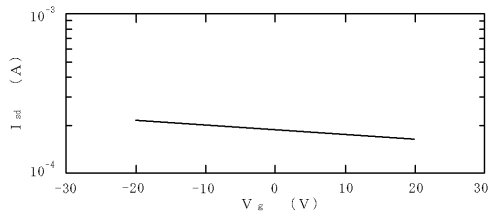
【0041】

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

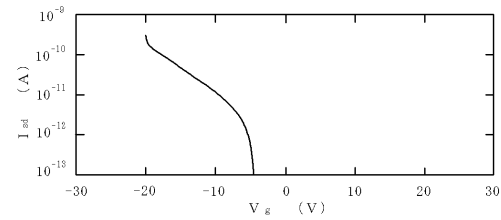
30

【図 1】

(a) プラズマ処理前

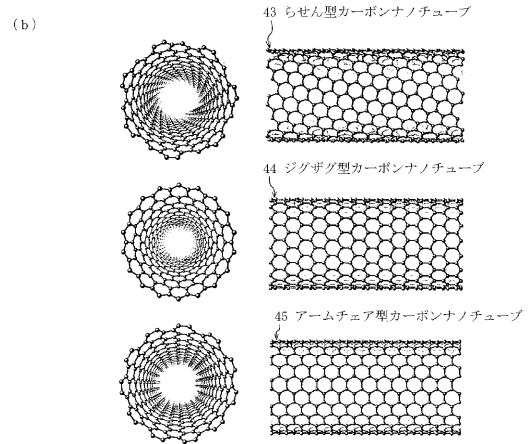
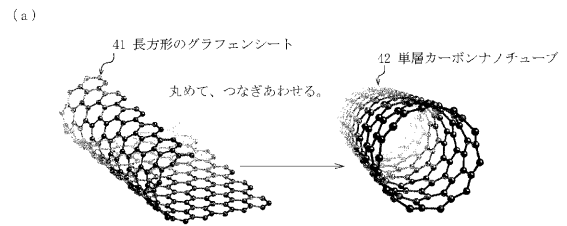


(b) プラズマ処理後



【図 3】

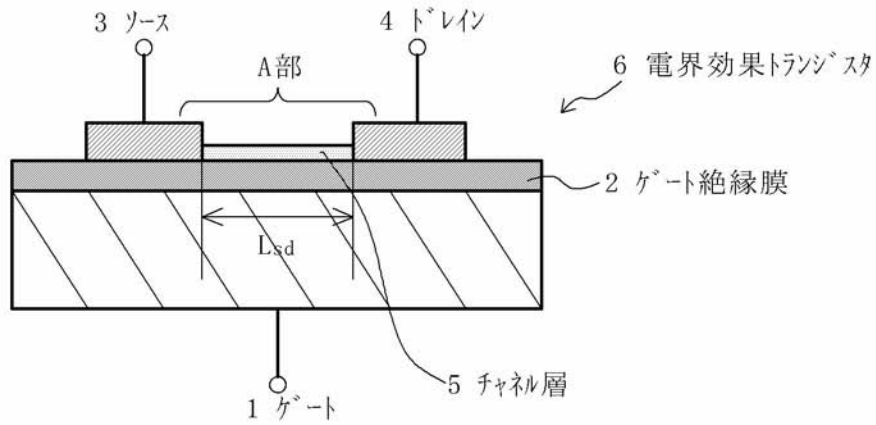
カーボンナノチューブの分子構造



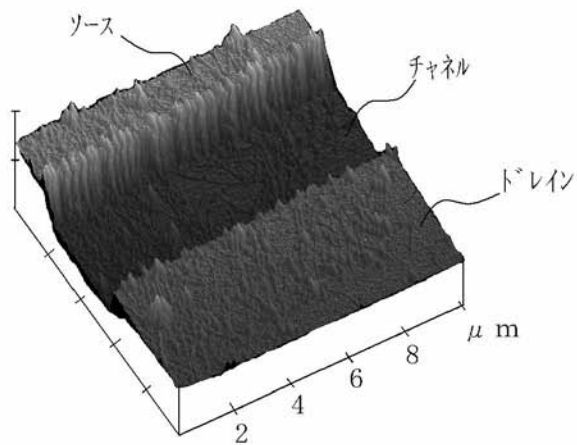


【図2】

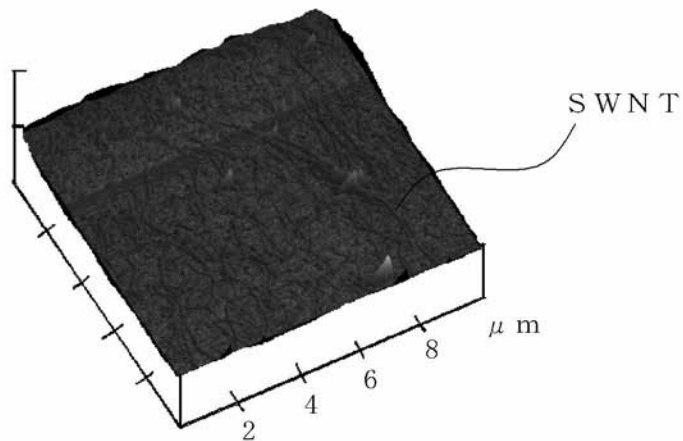
(a) 絶縁ゲート型電界効果トランジスタの構造例



(b) A部のAFM像 (プラズマ処理前)



(c) SWNT層表面 (プラズマ処理前)



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/322	H 0 1 L 21/322	Z
H 0 1 L 21/324	H 0 1 L 21/324	P
H 0 1 L 21/336	H 0 1 L 29/06	6 0 1 N
H 0 1 L 29/06	H 0 1 L 29/78	6 2 7 C
	H 0 1 L 29/78	6 2 7 E

F ターム(参考) 5F103 AA01 BB60 DD30 HH10 LL07 PP20 RR05  
5F110 AA01 AA05 CC03 GG01 GG42 GG58 QQ25