Resistance Evaluation and Growth of Carbon Nanotubes

Fumiyuki Nihey Non-member (NEC Fundamental and Environmental Research Laboratories)

Hiroo Hongo Non-member (NEC Fundamental and Environmental Research Laboratories)

Masahiko Ishida Non-member (NEC Fundamental and Environmental Research Laboratories)

Hidefumi Hiura Non-member (NEC Fundamental and Environmental Research Laboratories)

Yukinori Ochiai Non-member (NEC Fundamental and Environmental Research Laboratories)

Keywords: carbon nanotubes, resistivity, contact resistance, chemical vapor deposition

Carbon nanotubes (CNTs) have attracted much attention as possibly essential ingredients for future nanoelectronics because of their very narrow diameters of an order of nanometers, possible engineering of electronic properties, ballistic transport, and large current capacity. In order to clarify the advantage of CNTs, benchmark study should be addressed with well-established Si-MOSFET technologies. In addition, device fabrication methods with CNTs should be developed in order to step toward their practical use.

We investigated electronic transport in single-wall carbon nanotubes attached to multiple electrodes. Resistance measurements using a pair of electrodes with different gaps enabled nanotube resistivity to be separately evaluated as well as contact resistance. We found that the resistivity depends on nanotube diameter. Electrodes with gold or palladium exhibit contact resistance of the order of 10 k Ω . Contact resistance is insensitive to back gate voltage, contrary to the Schottky-barrier transistor model.

We also have investigated the intrinsic transconductance of CNTFETs with CNTs grown by chemical vapor deposition (CVD). The measured transconductance at a drain voltage of -1 V was $8.7 \mu\text{S}$ for a CNT with a diameter of 1.5 nm. Very high intrinsic transconductance of $20 \mu\text{S}$ was estimated by considering the contribution of parasitic resistance. Apparent and intrinsic transconductance per unit channel width were $5800 \mu\text{S}/\mu\text{m}$ and $13000 \mu\text{S}/\mu\text{m}$, respectively. These are considerably larger than those for the state-of-the-art Si MOSFETs. We expect the performance of CNTFETs will advance further by improving CNT quality and by optimizing device structures⁽¹⁾.

We have also developed a novel method for iron nanoparticle synthesis that enables easy control of both the positions and diameters of the nanoparticles with precision significantly smaller than lithography limit, and have demonstrated diameter- and position-controlled CNT growth by these nanoparticles. We patterned iron particles having a $1.7 \text{ nm} \pm 0.6 \text{ nm}$ diameter distribution within a positioning accuracy of $\pm 5 \text{ nm}$ by means of "lithographically-anchored nanoparticle synthesis (LANS)" method⁽²⁾, consisting of dot-patterning of electron-beam resist mixed with organic iron, phase-separation by temperature elevation, and carbon removal by oxidation. The particle size can be controlled by iron content in electron-beam resist and pattern size. The

Fig. 1. Length (L) dependence of two-terminal resistance (R) for three carbon nanotubes with different diameters and contacts

Fig. 2. Fabrication process of lithographically-anchored nanoparticle synthesis (LANS)

position of the particles are limited by initial dot positions. CNTs were successfully grown by ethanol CVD. This method is readily applicable to the fabrication of high-performance CNTFETs.

(1) F. Nihey et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.43, L1356 (2004)

(2) M. Ishida et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.43, L1356 (2004)

カーボンナノチューブの抵抗評価と合成

非会員 二瓶 史行* 非会員 本郷 廣生*
 非会員 石田 真彦* 非会員 日浦 英文*
 非会員 落合 幸徳*

Resistance Evaluation and Growth of Carbon Nanotubes

Fumiyuki Nihey*, Non-member, Hiroo Hongo*, Non-member, Masahiko Ishida*, Non-member,
 Hidefumi Hiura*, Non-member, Yukinori Ochiai*, Non-member

We have investigated electronic transport in single-wall carbon nanotubes attached to multiple electrodes. Resistance measurement using a pair of electrodes with different gaps enabled separate evaluation of nanotube resistivity and contact resistance. We found that the resistivity depends on nanotube diameter. Electrodes with gold or palladium exhibit similar contact resistance with an order of 10 k Ω . Contact resistance is insensitive to back gate voltage, contrary to the Schottky-barrier transistor model. We also demonstrated the top-down control of diameter and position of Fe catalysts by means of “lithographically anchored nanoparticle synthesis (LANS)” for nanotube growth. Chemical vapor deposition by using these patterned particles successfully produced single-wall carbon nanotubes.

キーワード：カーボンナノチューブ，抵抗率，コンタクト抵抗，気相成長法

Keywords: carbon nanotubes, resistivity, contact resistance, chemical vapor deposition

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) はその直径がナノメートル程度と非常に細いシームレスな円筒状グラファイト物質である。その細さと構造上の面白さから，ナノテクノロジーを紹介する際によく引き合いに出される。材料物性的にみても従来にはない興味深い特性を示すことから，様々な観点から基礎研究・応用研究がなされてきた。本稿では，カーボンナノチューブのトランジスタ応用に向けた抵抗評価（抵抗率，コンタクト抵抗），トップゲート構造 CNTFET の特性について述べる。また，位置制御性と直径制御性を向上させた Fe 触媒形成法およびこれを用いたナノチューブの CVD 成長について述べる。

2. エレクトロニクス材料としてのナノチューブ

我々はカーボンナノチューブが将来のナノエレクトロニクスのキー材料として役に立つ事を期待している。ナノチューブは従来の半導体材料とは異なった構造的・電気的特長を持っていることから，これらを生かした機能デバイスとし

て発展する可能性を有している。

カーボンナノチューブの構造的な特長として（１）自己組織的に形成されるナノ構造材料である事（２）機械的に柔軟である事（３）化学的に安定な表面を持つ事（４）良い熱伝導材料である事，などがある。ナノチューブに似た材料として各種半導体（Si, InP など）のナノワイヤがある。ナノチューブもナノワイヤと同様に VLS 機構により成長すると考えられているが，ナノワイヤに見られる直径の変動（テーパリング）や格子欠陥が少ない。これはグラファイト構造が強固であるために，テンプレートの構造を保ったまま成長するためと考えられている。電子伝導にとって直径変動や転移は散乱体となるが，ナノチューブではその影響が少ない事になる。従来のナノ構造では移動度低下がよく問題となるが，ナノチューブは１次元材料であるにもかかわらず大きな問題とはならないのが驚きである。機械的に柔軟である特長は，フレキシブルデバイス，MEMS・NEMS 応用に有利であると考えられる。サブミクロンレベルの曲率半径で曲げても電気特性はほとんど変わらない。化学的に安定である事は，ナノ構造にとって重要であり，多様な材料をナノチューブ界面に持ってくる事ができると考えらる。トランジスタ応用においてはゲート絶縁膜が重要な役割を果たすが，チャネルとの界面が非常に重要である。ナノチューブの表面にはダングリングボンドが存在し

* NEC 基礎・環境研究所

〒305-8501 つくば市御幸が丘 34 番地

NEC Fundamental and Environmental Research Laboratories
 34 Miyukigaoka, Tsukuba 305-8501

ないので従来とは違った考え方で絶縁膜を選択することができる。熱伝導性は炭素間結合が強固である事を反映している。これはデバイスを高バイアスで動作させる場合に重要で、デバイス内部で発生する熱を基板方向のみならずチャネル方向にもすみやかに放熱できると考えられる。

電気的な特長としては、(1) 電子構造が直径やカイラリティによって規定される事 (2) 非常に大きい許容電流密度を持っている事 (3) 電子速度が非常に大きくバリスティック伝導が期待される事などがある。基本的にグラファイトの物性を引き継いでいるため、安定でありかつ良好な導電性を示す。ナノチューブの特長は直径や巻き方により電子構造が制御できる点にある。これはナノメータースケールの円筒状になっているため、円周方向の量子サイズ効果が無視できないほど大きいためである。グラファイト自身はエネルギーギャップがゼロの半導体(半金属)であるが、これに周期境界条件が加わると、ゼロギャップに対応する波数が許容か非許容かによって金属的あるいは半導体的になる。また、半導体の場合には直径に反比例してバンドギャップが変化する。現在の技術では構造を制御するところまでは至っていないが、これが実現した際には所望の電気状態、バンドギャップを持つナノチューブをデザインできることになる。また、電流密度については 10^9 A/cm^2 程度まで許容できる。この値は銅などがエレクトロマイグレーションを起こす電流密度より 2 桁大きい。この特性により、非常に小さい物質でありながら大きい電流(数 $10 \mu\text{A}$)を流す事ができる。

3. CNT の抵抗率・コンタクト抵抗分離評価

ナノチューブをトランジスタのチャネル材料として用いる場合、CNT の抵抗率、コンタクト抵抗など基本特性の理解が重要である。しかしながら CNT に対して通常の 4 端子測定は行えない。電極の存在が CNT に大きく影響を及ぼすためである。そこで我々は一本の半導体単層 CNT に複数のオーミック電極を間隔を変えて設置した試料を用い、抵抗の長さ依存性から抵抗率とコンタクト抵抗を見積った。その結果 (1) 電極接触領域の抵抗 (2) 電極近傍での抵抗増加 (3) CNT 抵抗率の直径依存に関する知見を得た。また、バックゲートによる抵抗率およびコンタクト抵抗の変調を観測した。

図 1 に実験に使用した素子を示す。試料の作製方法は、我々がトランジスタを作製する方法を踏襲した。すなわち、高濃度ドープ Si/SiO₂ 基板上に形成した Fe/Al 触媒ボタンから CVD により CNT を選択成長させた。CVD にはメタンガスを用いている。CVD 後、オーミック電極を電子ビーム露光・真空蒸着・リフトオフを用いて形成した。電極金属は Au と Pd を採用した。両者とも P 型 CNT に対して良好なオーミック材料であると考えられている。評価対象として半導体的な振舞いをする単層ナノチューブ(バックゲートに対して伝導度に変調するナノチューブ)を選択した。

まず、四探針法および二探針法による測定を行なった。四探針法では、最外の電極対に電流を流し、内側の電極対で電圧降下を測定する。二探針法では内側の電極対に電流を流し、同じ電極対を用いて電圧降下も測定する。実験の結果、両者の差は 500Ω 程度であり、電極自身や電極-CNT 接触部の抵抗は CNT の抵抗に比べて十分に小さい事がわかった。

直径・電極材料が異なる CNT の、長さ L に対する二探針抵抗 R の依存性を図 2 に示した。 R は L に対して線型に変化し、CNT の長さに応じて抵抗が増加する事がわかる。長さに応じて抵抗が増加する事から、このナノチューブの場合は拡散的な伝導を示している事がわかる。また、Au および Pd ともに数 $10 \text{ k}\Omega$ のオフセット抵抗が認められる。これは電極への電荷移動等により電極近傍の CNT の抵抗が増加したためと考えている。

図 2 における各データの傾きから得られる CNT の抵抗率の、直径に対する依存性を図 3 に示した。CNT の抵抗率は直径の増加にともない減少する事がわかる。データが少ないが、CNT の直径 d に対する抵抗率 ρ の変化から、 $\rho \propto 1/d^2$ の関係が示唆される。これは散乱過程が直径に依存するためと考えられる。フォノン散乱の散乱時間が直径に対して変化する計算結果が報告されているが、我々の CNT を支配する散乱がフォノンによるものか、あるいは欠陥などの外因的なものに由来するのか今後詳細に検討する必要がある。

バックゲートの電圧 V_G を変化させたときの抵抗の変化を図 4 に示す。ゲート電圧によって、その傾きが変化している事から、ナノチューブの抵抗率が変化している事がわかる。その一方で切片も変化しており、ゲート電圧を正方向に変化させると減少していく様子が見てとれる。この結果から、バックゲートによってナノチューブの抵抗率とコンタクト抵抗が同時に制御されていると結論づけられそうだ。

図 1 Four-terminal carbon nanotube device for evaluation of the CNT resistivity and contact resistance. (Upper: atomic force microscopy image. Lower: cross-sectional structure)

しかしながらバックゲート構造のデバイスにおけるこの種の実験は慎重に吟味されるべきである。なぜならこのデバイスの場合、酸化膜厚が 100 nm もあるため、コンタクト電極近傍のキャリアは遮蔽効果により十分に制御できない可能性があるためである。そのため、バックゲートで制御される実効的なナノチューブ長は実際のナノチューブ長より短くなっている可能性がある。シミュレーションで

図 2 Length (L) dependence of two-terminal resistance (R) for three carbon nanotubes with different diameters and contacts

図 3 Diameter (d) dependence of carbon nanotube resistivity (ρ)

図 4 Back gate (V_G) dependence of two-terminal resistance

はその長さは酸化膜程度である。この問題を回避するためには酸化膜をさらに薄くする必要があると考えられる。

4. トップゲート構造 CNTFET

トランジスタとしての特性を評価するためにトップゲート構造 CNTFET を作製し、その特性を評価した。デバイスの構造を図 5 に示す。デバイス作製には前節と同様に Fe/Al 触媒⁽¹⁾ を用いて Si/SiO₂ 基板上に選択的に CVD 成長させた単層 CNT をチャネルとして用いた。SiO₂ の膜厚は 100 nm である。また、TiO₂ をゲート絶縁膜としたトップゲート構造を用いた⁽²⁾⁽³⁾。TiO₂ は蒸着した金属チタンを自然酸化することによって形成した。

CNT 直径 1.5 nm、チャネル長 1 μm、ゲート長 280 nm の CNTFET におけるドレイン電流 I_D のトップゲート電圧 V_G 依存性 (ドレイン電圧 $V_{DS} = -1$ V、基板電圧 $V_{SUB} = 0$ V) を図 6 に示す。このデバイスは p 型ディプレッション FET の特性を示し (閾値電圧 ~ 0.6 V)、相互コンダクタンスは $g_m = 8.7 \mu S$ 、また $V_{DS} = -100$ mV において $g_m = 1.4 \mu S$ となった。この値は我々がレーザー蒸発法により生成した CNT を用いた CNTFET⁽²⁾ で得た値 ($g_m = 0.32 \mu S$, $V_{DS} = 100$ mV) を大きく上回る。このデバイスはゲート領域以外の余分な領域があるため寄生抵抗分が大きい。この値 (130 kΩ) を排除した場合の相互コンダクタンスを計算すると、 $20 \mu S$ となる。これから、単位ゲート幅あたりの g_m を計算すると $13000 \mu S$ と非常に大きい値となる。この値は Si-MOSFET より 1 桁程度大きな値である。CVD 法を用いた CNTFET により、Si-MOSFET を大幅に上回る特性が期待できる。

図 5 Device structure for top-gate carbon nanotube field-effect transistor

図 6 I_D - V_G characteristics of the top-gate CNTFET

図7 Upper: fabrication process of lithographically-anchored nanoparticle synthesis (LANS). Lower: atomic-force microscopy image of carbon nanotubes grown from LANS Fe particles

Si デバイスと比較するためには他の指標（サブスレショルド特性など）に関しても比較していく必要がある。ナノチューブデバイスの可能性を探るため、今後も詳細な評価をしていきたいと考えている。

5. CNT 精密成長に向けた触媒微粒子の高精度制御

我々は単層カーボンナノチューブの成長制御を目的として、高い粒径制御性と位置制御性を持つ新しい触媒微粒子の作製方法（Lithographically-Anchored Nanoparticle Synthesis; LANS）を提案した⁽⁴⁾。この方法は（1）微量の有機金属化合物を添加した電子線（EB）レジストを用いてシリコン基板上に微細ドットパターンを形成（2）不活性雰囲気での加熱処理によってドットパターン内の金属を析出（3）酸化雰囲気での加熱処理によって不要な炭素成分を除去するステップからなる。パターンサイズと金属濃度などを制御することにより、リソグラフィ限界以下の粒子径を持つ触媒微粒子を容易に形成することができる。

具体的な方法を以下に示す。まず、モノクロロベンゼン溶媒の p-メチル-メチルアセトキシカリックス [6] アレン (1wt%) に Fe(III) アセチルアセトナートを 0.1wt% 添加したレジスト溶液をシリコン基板 (SiO₂ 膜被覆) 上にスピコートし、約 30 nm 厚のフィルムを得る。そして、EB 露光により径 20 nm 程度のドットを作製する。次に、真空中 650 °C で加熱処理するとパターン中に鉄微粒子が析出する。その後、大気を導入して炭素成分を除去すると、パタ

ンがあった位置に平均 2 nm 径の Fe 粒子が残る。粒子径は有機金属化合物の濃度やレジスト膜厚、露光量などにより制御することができる。

この方法により作製した触媒を用いてカーボンナノチューブを形成することに成功した（図 7）。平均粒径 1.7 ± 0.6 nm の鉄微粒子を用いて、エタノールを用いた熱分解 CVD (750 °C, 1 分) を行なった結果、CNT の成長を確認した。ラマン分光と AFM による直径評価から、平均の直径が 1.3 ± 0.4 nm の CNT が成長していることがわかった。

6. おわりに

課題として、材料としての精密成長（金属半導体分離成長、直径制御）、安定なドーピングなどによるしきい値精密制御、コンタクト技術、保護膜、ゲート絶縁膜技術などが課題として残っている。これらが解決することによって、ナノチューブのエレクトロニクス応用の可能性が広がってくると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は NEDO より JFCC に委託された経済産業省「ナノカーボン応用製品創成プロジェクト」によって行なわれた。

（平成 17 年 10 月 24 日受付，平成 18 年 1 月 5 日再受付）

文 献

- (1) H. Hongo, F. Nihey, T. Ichihashi, Y. Ochiai, M. Yudasaka, and S. Iijima: "Support materials based on converted aluminum films for chemical vapor deposition growth of single-wall carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.380, pp.158-164 (2003)
- (2) F. Nihey, H. Hongo, M. Yudasaka, and S. Iijima: "A Top-Gate Carbon-Nanotube Field-Effect Transistor with a Titanium-Dioxide Insulator", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, Part 2, No.10A, pp.L1049-L1051 (2002)
- (3) F. Nihey, H. Hongo, Y. Ochiai, M. Yudasaka, and S. Iijima: "Carbon-Nanotube Field-Effect Transistors with Very High Intrinsic Transconductance", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.42, Part 2, No.10B, pp.L1288-L1291 (2003)
- (4) M. Ishida, H. Hongo, F. Nihey, and Y. Ochiai: "Diameter-Controlled Carbon Nanotubes Grown from Lithographically Defined Nanoparticles", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.43, No.10B, pp.L1356-L1358 (2004)

二 瓶 史 行（非会員）1987 年大阪大学大学院理学研究科博士前期課程修了。同年より日本電気（株）入社。化合物半導体を用いた微細構造素子の研究開発に従事。現在、カーボンナノチューブ応用に関する研究開発に従事。理学博士（大阪大学）

本 郷 廣 生（非会員）1998 年日本電気（株）入社。現在，カーボンナノチューブのエレクトロニクス応用に関する研究開発に従事。工学博士（東京工業大学）。

日 浦 英 文（非会員）1992 年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了。同年日本電気（株）入社。カーボンナノチューブ，クラスターなどのナノ材料の研究に従事。現在，ナノチューブのドーピング技術の研究開発に従事。

石 田 真 彦（非会員）1995 年筑波大学第三学群物質・分子工学専攻卒。1999 年同大学院工学研究科博士課程修了。同年日本学術振興会特別研究員。2000 年日本電気（株）基礎研究所入社。以来，超微細電子線レジストの開発，荷電粒子ビームを用いた三次元微細加工，CNT 応用研究に従事。博士（工学）。

落 合 幸 徳（非会員）1986 年大阪大学基礎工学研究科博士課程修了。工学博士。同年日本電気（株）入社。基礎研究所配属。1989–1990 年ケンブリッジ大学客員研究員。2005 年 9 月より（独）科学技術振興機構プログラム主管。電子・イオンビーム加工とナノデバイス・CNT エレクトロニクス応用に従事。