



Doctoral Thesis

Wafer-scale integration of single-walled carbon nanotubes for gas sensing

Author(s):

Chikkadi, Kiran

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010154350> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 21785

Wafer-scale Integration of Single-walled Carbon Nanotubes for Gas Sensing

A thesis submitted to attain the degree of
Doctor of Sciences of ETH Zurich
(Dr. Sc. ETH Zurich)

presented by
KIRAN CHIKKADI
MSc in Micro and Nanosystems, ETH Zurich

born April 11, 1986

citizen of India

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Christofer Hierold, examiner
Prof. Dr. Florin Udrea, co-examiner

2014

Abstract

The structure of carbon nanotubes endows them with impressive properties such as high mechanical strength, electron mobility and thermal conductivity. In single-walled nanotubes, atoms that contribute to the electronic transport are all at the surface, due to which they exhibit high sensitivity to gases. In particular, their sensitivity to NO_2 is well-known. NO_2 is a toxic pollutant and there is strong motivation to monitor NO_2 levels in the atmosphere for air-quality monitoring, pollution control and medical applications. For mobile and remote applications with tight constraints on power and durability, prevalent sensor technologies are inadequate as they are unable to meet the requirements on power, shelf life, size and sensitivity simultaneously. Gas sensors using carbon nanotubes show great potential in this regard. Nonetheless, there are several challenges which must be overcome for their potential to be realized.

One key technological challenge is large-scale fabrication. In this thesis, a scalable process flow for fabricating SWNT transistors is developed on 100 mm wafers. With the goal of establishing a robust and reliable process, a Process Control Monitor (PCM) framework is designed and implemented to collect statistics on the properties of nanotubes obtained from the growth step. Length and density distributions of the nanotubes grown on the wafers are estimated using length and density monitors, and their validity is verified independently. The working principle of the length and density monitors relies purely on connectivity (nanotube bridging or not), which makes the framework robust to large resistance variation.

To collect statistics on device parameters such as ON-resistance, threshold voltage, hysteresis width and ON/OFF ratio, device monitors are designed by adjusting the electrode gaps to maximize the yield of single-tube devices. On 100 mm wafers, a total of 4463 devices are fabricated with a 29% yield of n-type transistors. The median ON-resistance is found to be 122 k Ω . The threshold voltage shows a narrow distribution, with a median value of -0.8 V and nearly 75% of the devices within 10% of the gate sweep range.

The device monitors are also used as gas sensor arrays with an additional processing step to enable analyte access to the nanotube. The contact-passivated devices are shown to react to NO_2 through a shift of the transfer characteristics and recovery is achieved using a miniaturized heater. However, the devices suffer from substantial flicker noise and drift due to charging from the surrounding substrate which impedes their use in gas sensing.

In order to understand the effect of eliminating the substrate, suspended devices using a dry-transfer approach are investigated. The NO_2 response of these devices indicates that charge noise and long-term current drift is largely absent, leading to a 9X improvement of the sensor signal-to-noise ratio.

Self-heating for achieving low-power recovery after NO_2 exposure is studied on suspended, contact-passivated devices. Device recovery from NO_2 exposure in dry air is achieved within 10 minutes at a power of 2.9 μW , which is the lowest reported power for NO_2 sensor operation including recovery.

Using the large-scale integration process designed in this thesis in combination with a suspended nanotube sensor architecture, an ultra-low power, highly sensitive and scalable platform for fabricating nanotube sensor arrays is envisioned.

Zusammenfassung

Die besondere Struktur von Kohlenstoff-Nanoröhren verleiht ihnen beeindruckende Eigenschaften, wie hohe mechanische Festigkeit, hohe Elektronenmobilität und hohe thermische Leitfähigkeit. Bei einwandigen Nanoröhren befinden sich alle Atome, welche zum elektronischen Transport beitragen, an der Oberfläche. Daraus resultiert eine hohe Sensitivität gegenüber Gasmolekülen.

Insbesondere die Empfindlichkeit von Kohlenstoff-Nanoröhren gegenüber NO_2 ist bekannt. NO_2 ist ein giftiger Schadstoff. Daher ist es von grossem Interesse, die Konzentration von NO_2 in der Atmosphäre zu überwachen, z.B. für Luftqualitätskontrolle, Umweltschutz und medizinische Anwendungen. Für mobile und kabellose Anwendungen mit strengen Einschränkungen bezüglich Leistung und Strapazierfähigkeit sind bisherige Sensortechnologien unzureichend, da sie die Anforderungen an Energieverbrauch, Lebensdauer, Grösse und Sensitivität nicht gleichzeitig erfüllen. Gassensoren mit Kohlenstoff-Nanoröhren weisen in dieser Hinsicht ein grosses Potenzial auf. Dennoch gibt es mehrere Hürden zu überwinden, um dieses nutzen zu können.

Eine wichtige technologische Herausforderung ist die Massenfertigung der Sensoren. In dieser Arbeit wird ein skalierbarer Prozessablauf für die Herstellung von Nanoröhren-Transistoren auf 100-mm-Siliziumscheiben entwickelt. Mit dem Ziel, ein robustes und zuverlässiges Verfahren zu entwickeln, wird eine Prozessüberwachungseinheit, Process Control Monitor (PCM), konzipiert und umgesetzt, um Statistiken über die Eigenschaften von Nanoröhren nach deren Synthese zu erstellen. Längen- und Dichteverteilungen der Nanoröhren auf den Wafern werden mit Länge- und Flächendichtekontrollstrukturen geschätzt. Die gemessenen Verteilungen werden durch AFM-Messungen experimentell bestätigt. Das Arbeitsprinzip der Länge- und Dichtekontrollstrukturen beruht rein auf elektrischer Konnektivität (Nanotube verbindet Kontakte oder nicht). Dies macht das Konzept robust gegen grosse Widerstandsvariationen.

Um Bauteilparameter wie ON-Widerstand (Durchlasswiderstand), Schwellenspannung, Hysteresebreite und ON/OFF-Verhältnis statistisch zu erfassen, sind die Elektrodenabstände der Prozesskontrollstrukturen so ausgelegt, dass die Ausbeute an Einrohr-Transistoren maximiert werden kann. Auf einem 100-mm-Wafer werden insgesamt 4463 Transistoren hergestellt mit einer Ausbeute an n-Typ-Transistoren von 29%. Der Medianwert des ON-Widerstands beträgt 122 k Ω . Die Schwellenspannung weist eine enge Verteilung auf, mit einem Medianwert von -0,8 V und fast 75% der Transistoren innerhalb von 10% des Steuerungsbereichs.

Die Transistoren werden auch als Gassensoren verwendet, wozu ein zusätzlicher Prozessschritt notwendig ist, um den Analyten Zugang zu der Nanoröhre zu gewähren. Die kontaktpassivierten Sensoren reagieren auf NO_2 durch eine Verschiebung der Schwellenspannung. Die Zurücksetzung des Sensors (Desorption des Analyten) wird durch ein miniaturisiertes Heizelement erreicht. Allerdings leiden die Sensoren aufgrund der Aufladung des umgebenden Substrats unter erheblichem Funkelrauschen und Drift, welche

ihren Einsatz für Gasmessungen erschweren. Um den Einfluss einer Entfernung des Substrats zu verstehen, werden Sensoren basierend auf freihängenden Nanoröhren mittels eines trockenen Transfer-Verfahrens hergestellt und untersucht. Die Reaktion auf NO₂ dieser Sensoren zeigt, dass Ladungsrauschen und langfristiger Stromdrift weitgehend ausbleiben, was zu einer 9-fachen Verbesserung des Signal- -Rausch-Abstands (SNR) führt.

Die Eigenerwärmung für die Zurücksetzung nach NO₂-Exposition wird für freihängende, kontaktpassivierte Sensoren untersucht. Eine Erholung in trockener Luft wird innerhalb von 10 Minuten bei einer Leistung von nur 2,9 μ W erreicht. Somit wird der bisher niedrigste Leistungsbedarf für den Betrieb eines NO₂-Sensors erzielt.

Durch den vorgestellten massenfertigungstauglichen Integrationsprozess in Kombination mit der freihängenden Sensorarchitektur, wird eine Plattform greifbar für die Massenfabrikation von hochempfindlichen Nanoröhrchen-Sensorarrays mit ultrakleinem Leistungsbedarf.