

---

DISS. ETH No. 18947

# **Controlled Single-Walled Carbon Nanotube Growth for Sensing Applications**

A thesis submitted to the  
ETH ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

Lukas Durrer

MSc. Chem., University of Bern

born March 14th 1978

Citizen of Switzerland

Prof. Dr. C. Hierold, examiner

Prof. Dr. László Forró co-examiner

Zurich, 2010

---

## Abstract

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are tubular molecules with diameters between 0.4nm and 4nm and lengths from a few nm up to several tenths of microns. SWNTs consist only of carbon atoms arranged in a single layer honeycomb lattice structure which is wrapped around onto it to form a tube. These molecules were discovered by Sumio Iijima in 1991 and show exceptional mechanical, electrical and electromechanical properties, making them promising candidates for future applications: as transducers in chemical, biochemical, and electromechanical sensors, as interconnects and transistors in computer chips, and as stabilizer in composite materials.

A major impediment to the introduction of SWNTs to these technologies is the lack of reproducibility in SWNT-based device production and in SWNT synthesis. Particularly, the production of SWNT-based field effect transistors (CNFETs) with reproducible threshold values or off-state potentials, on-state currents, and on- to off-state ratios would be required.

With the aim to improve device production for sensing applications, the focus must be on the growth of absolutely clean and straight individual SWNTs of low structural defects, with a controlled diameter of around 2 nm (for ohmic contacts to Pd which is the best suited contact metal), a narrow diameter distribution (for band gap control), and a controlled site density. Furthermore integration processes are required that do not damage or contaminate the SWNTs in any way.

Of great importance is also the development of a batch SWNT integration processes that can give high yields of single-bridging individual SWNTs. The current integration processes suffer from many problems including integration control, the production of CNFETs with high quality contacts and the applicability for standard MEMS batch processing.

This thesis focuses on the controlled growth of SWNTs by chemical vapor deposition (CVD) and on the development of a batch integration process based on standard UV lithography for the production of high quality CNFETs that consist of individual SWNTs to be used for sensing applications.

Using the Fe storage protein ferritin for catalyst preparation and by optimizing the CVD growth parameters, it was possible to grow clean SWNTs on 200nm thick silicon gate oxide. The control of the ferritin density on the SiO<sub>2</sub> surfaces was achieved by adjusting the concentration of the ferritin in the solution from which these proteins were adsorbed onto

the SiO<sub>2</sub> surface. In this manner, it was possible to control the resulting SWNT density on the surface, enabling the growth of only individual SWNTs. It is known that the SWNT diameter depends on the size of the catalyst diameter. Therefore SWNTs with controlled diameters were grown by controlling the size of the catalyst nanoparticles: first by adjusting the duration of the catalytic loading of iron into ferritin, and subsequently by velocity centrifugation of iron-loaded ferritin proteins, thus separating the proteins according to the amount of loaded Fe in their core. Using these size-controlled proteins for catalyst nanoparticle formation, SWNTs were grown with narrow diameter distributions (~0.3nm) at the desired mean diameters (~2nm). Furthermore, the narrow diameter distribution enabled the growth of purely straight SWNTs because according to their stiffness SWNTs with diameters >0.9nm are straight while SWNTs with diameters <0.9nm are often curved.

A batch integration process based on standard UV lithography was developed, which results in the integration mainly single-bridging individual SWNTs with an integration yield of 22% (only 2.5% double bridging events, 1.5% multiple bridging events and 2.5% bridged SWNT bundles were observed). To build upon the achievements in controlled SWNT growth described above, this process was founded on the patterning of ferritin-based catalysts and the subsequent growth of SWNTs from these structured growth islands in random directions. Therefore, the integration yield of single-bridging individual SWNTs can be tuned by the SWNT density. The SWNTs were contacted by structuring electrodes on top of each growth island. To enable low contact resistances, a special UV lithography process was investigated resulting in residual free electrode patterns that provide undisturbed contacts of the SWNTs to the contact metals. Electrical measurements of clean SWNTs with a mean diameter of 2.1nm ±0.32nm integrated by the developed process showed reproducibility in the off-state potential (threshold value) of CNFETs. This result is mainly related to the cleanliness of the SWNTs in combination with an annealing step and subsequent device protection from environmental influences by atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The electrical measurements showed that the off-state potential value is independent of the SWNT band gap, at least for large diameter SWNTs. This suggests that the chirality is only of minor importance for the production of reproducible CNFETs from semiconducting or small band gap semiconducting SWNTs.

## Zusammenfassung

Einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (SWNTs) sind rohrförmige Moleküle mit Durchmessern zwischen 0.4nm und 4nm und können Längen von ein paar Nanometern bis mehreren Millimetern aufweisen. SWNTs bestehen ausschliesslich aus Kohlenstoff-Atomen, welche zu einer einschichtigen wabenförmigen Struktur zusammengereiht und zu einer Röhre geformt sind. Diese Makromoleküle wurden 1991 von Sumio Iijama entdeckt und weisen aussergewöhnliche mechanische, elektrische und elektromechanische Eigenschaften auf. Auf Grund dieser Eigenschaften sind SWNTs vielversprechende Bausteine für zukünftige Anwendungen. Vor allem als Sensorelemente in biochemischen-, chemischen- und elektromechanischen Sensoren, als Verbindungsdrähte und Transistoren für Computerchips und als Stabilisatoren in neu entwickelten Materialien werden SWNTs als vielversprechend beurteilt.

Der Hauptgrund dass SWNTs noch nicht in diesen Produkten zum Einsatz kommen, ist die schlechte Reproduzierbarkeit in der Herstellung von SWNT Bauelementen und in der Synthese von SWNTs. Insbesondere das Herstellen von SWNT Feldeffekttransistoren (CNFETs) mit reproduzierbaren Schwellenspannungen und reproduzierbaren Verhältnissen von Strömen im „an“ und „aus“ Zustand wäre von Nöten.

Um dem Ziel der reproduzierbaren Herstellung von CNFETs für Sensoranwendungen etwas näher zu kommen, wäre es wichtig, saubere, gerade und einzelne SWNTs, welche nur geringe Strukturfehler aufweisen, herzustellen. Sie sollten mit einem kontrolliertem Durchmesser von 2nm (das ist wichtig für ohmsche Kontakte zu Pd, dem zurzeit besten Material zur Kontaktierung von SWNTs), mit geringer Streuung des Durchmessers (für die Kontrolle der Bandlücke) und mit kontrollierter Dichte des Wachstums auf der Oberflächen zu synthetisieren sein. Zusätzlich müssten Integrationsprozesse, welche keine Fehler in der Struktur (Defekte) und Verunreinigungen auf der Röhre verursachen, entwickelt werden.

Ebenfalls von grosser Wichtigkeit ist die Entwicklung eines skalierbaren Integrationsprozesses mit einer hohen Ausbeute an CNFETs, bestehend aus einer einzelnen SWNT als Kanal. Die zurzeit bekannten Integrationsprozesse weisen Mängel wie zu geringe Integrationskontrolle oder zu hohe Kontaktwiderstände auf oder sind nicht massenanfertigungstauglich.

Diese Doktorarbeit fokussiert auf das kontrollierte Wachstum von SWNTs mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) und in einem zweiten Teil auf einen neuartigen Integrationsprozesses, welcher auf Standardlithographie (DUV) aufbaut. Dieser Prozess

sollte die Massenanfertigung von qualitativ hochwertigen CNFETs, die zum grössten Teil aus einer einzelnen SWNT bestehen, für Anwendungen als Sensoren ermöglichen.

Durch die Benützung des eisenoxidspeichernden Proteins Ferritin zur Präparation von Nanopartikeln, welche der Katalyse der Dissoziation von Kohlenwasserstoffen dienen, und durch die Optimierung der CVD Wachstumsparameter wurde es möglich, absolut saubere SWNTs auf 200nm dickem Gateoxid zu wachsen. Durch die Kontrolle der Ferritindichte auf der SiO<sub>2</sub> Oberfläche über die Konzentration der Lösung, von welcher das Ferritin absorbiert wird, war es möglich, die SWNT Dichte auf der Oberfläche zu kontrollieren. Durch eine drastische Reduktion der SWNT Dichte konnte das Wachstum von ausschliesslich einzelnen SWNTs beobachtet werden. Es ist bekannt, dass der SWNT Durchmesser stark von der Grösse des Katalysatornanopartikels abhängt. Durch die Herstellung von Katalysatoren mit kontrollierten und unterschiedlichen Grössen, welche über die Ladezeit des Ferritins variiert wurden, konnten SWNTs mit kontrollierten Durchmessern hergestellt werden. Durch die Einführung einer neuen Methode, bei der Ferritin aufgrund der Grösse des geladene Eisenoxidpartikels separiert wird, konnten Katalysatornanopartikel mit kleinen Durchmesservertellungen gewonnen werden. Das bewirkte, dass die SWNT Durchmesservertellungen für SWNTs auch mit grösseren Durchmessern um die 2nm drastisch reduziert werden konnten. Für SWNTs mit Durchmessern um die 2nm konnten Durchmesservertellungen um die 0.3nm erreicht werden. Dieses Resultat bewirkte auch das selektive Wachstum von geraden SWNTs. Es wurde auch beobachtet, dass SWNTs mit Durchmessern, die grösser als 0.9nm sind, gerade wachsen, wahrscheinlich bedingt durch ihre Steifheit.

Es wurde ein Integrationsprozess zur Massenfertigung von CNFETs, hauptsächlich bestehend aus einzelnen SWNTs unter Anwendung von DUV-Lithographie, entwickelt. Eine Integrationsausbeute von 22% von SWNT Transistoren mit nur einer Nanotube wurde gemessen (die Ausbeute an Transistoren bestehend aus 2 SWNTs war nur 2.5%, aus 3 SWNTs war 1.5% und aus SWNT Bündel war 2.5%). Um die hohe Qualität der Wachstumskontrolle aufrechtzuerhalten, gründet dieser Prozess auf dem Wachstum von SWNTs von vorstrukturierten (Lift-Off) Ferritin-Inseln an vordefinierten Stellen. Dadurch kann die Integrationsausbeute über die SWNT Dichte kontrolliert werden. Die SWNTs wurden dann durch die Strukturierung von Elektroden auf diesen Wachstumsinseln kontaktiert. Ein spezieller DUV Lithographieprozess ermöglichte es, Kontaktstrukturen im Photolack zu generieren, welche frei von Photolack-Rückständen waren, was eine optimale Kontaktierung ohne Blockaden durch Verunreinigungen von der SWNT zum Kontaktmetall ermöglichte.

Statistische Auswertungen von elektrisch gemessenen CNFETs welche durch die entwickelte Methode hergestellt wurden, zeigten, dass die Schwellenspannung reproduzierbar ist. Dieses Resultat basiert vor allem auf der Verwendung von absolut sauberen SWNTs in Kombination mit einer Temperung und dem anschliessendem Abscheiden einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schutzschicht mittels Atomlagenabscheidung (ALD). Es hat sich

herausgestellt, dass die Bandlückengrösse keinen Einfluss auf die Schwellenspannung hat. Daraus wird geschlossen, dass die Kontrolle der Chiralität der SWNT nur eine geringe Rolle bei der reproduzierbaren Herstellung von CNFETs aus halbleitenden SWNTs hat.