

「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」
平成 19 年度採択研究代表者

二瓶 瑞久

富士通株式会社法務・知的財産権本部情報部先端技術研究室・室長付

LSI 用 3 次元カーボン・アクティブ配線の開発

1. 研究実施の概要

LSI 配線の課題である配線抵抗の増大、大電流密度による信頼性劣化を抑えるために多層グラフェンを用いた微細配線技術、更には配線部にトランジスタやメモリ等を配置したアクティブ配線技術の開発を行っている。グラフェンは、電気伝導特性や熱伝導特性に優れていることに加え、アクティブ素子としての機能も期待される次世代エレクトロニクス材料である。本研究により、現在用いられている銅配線に替わる高性能配線としてだけでなく、新しい付加価値を有する3次元カーボン・アクティブ配線の可能性を示す。本研究チームは、グラフェン成長、グラフェン評価及びグラフェン配線・デバイスの3つのグループから構成し、研究開発を推進している。

グラフェン成長技術に関して、平成 19 年度は、本研究テーマにおけるオリジナルな手法である光電子制御プラズマ CVD 法による多層グラフェン成長の可能性を示すことを目標とし、これまでに、触媒金属を用いなくとも多層グラフェンの成長が可能であることを実証した。その際、低温化プロセス、及び、余分な炭素膜堆積を抑制したメンテナンスフリー・プロセスを実現できる目処を得た。今後、高品質化へ向けて作製条件の最適化に取り組む。また、グラフェン成長メカニズムを議論する上での指針を得るために、触媒金属を用いた熱CVD法を並行して検討しており、触媒金属を用いないプラズマ CVD 法と比較して、より高品質な多層グラフェン層が形成されることを確認した。

グラフェン評価技術に関して、成長最適化へ向けたフィードバックを行うことを目標とし、高輝度硬X線光電子分光法を用いた多層グラフェン構造の電子状態の評価を行い、これまでに、多層グラフェンの炭素内殻準位及び価電子帯において、品質と光電子スペクトルとの相関を見出した。これは、多層グラフェン評価法の確立へむけた第一ステップとなる。

グラフェン配線・デバイス技術に関して、多層グラフェン配線パターン形成へ向けて候補となるプロセス・フローを提案することを目標とし、これまでに、多層グラフェン層への電極コンタクト形成プロセスの課題を抽出した。今後、多層グラフェン層への有効なオーミックコンタクト形成法の検討を中心に行い、多層グラフェン配線の基礎的な電気伝導特性の評価・解析を進めて行く。

2. 研究実施内容

本年度は、以下の課題①、②の2つの項目に大別して研究を推進した。

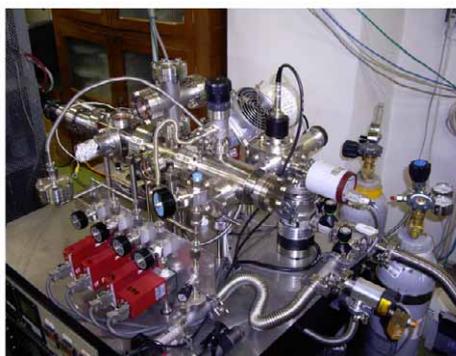
課題① 絶縁膜上での高品質多層グラフェン形成技術の確立

(1-1) 触媒金属を用いないグラフェン形成技術の検討: 光電子制御プラズマ CVD 法

光電子制御プラズマ CVD を用いた多層グラフェン成長を確認することを進捗目標として、「簡易型 CVD 装置」の開発と成長実験を進めることで、光電子制御プラズマ CVD 装置と多層グラフェン成長プロセスの要素技術の開発を行なった。

「簡易型 CVD 装置」は既存のダイヤモンド薄膜成長装置を全面改良することにより開発を進め（右写真上）、Xe ランプからの紫外線（波長 172nm）照射を用いて $5 \times 10 \text{ mm}^2$ のサイズの基板に光電子制御プラズマを発生することに成功した。多層グラフェン成長のために、炭化水素の希釈ガスの種類や濃度などへの依存を調べ、光電子制御プラズマ CVD の最適化の研究を進めた。基板として絶縁膜だけでなく、半導体、金属薄膜などを用いて実験を行ない、光電子制御プラズマ CVD により触媒金属なしでも、多層グラフェン膜が成長可能なことを実証した。

また、将来の LSI プロセス対応型 CVD 装置の開発を見据えて、その前段階として「3 インチ基板対応光電子制御プラズマ CVD 装置」のプロトタイプ的设计・試作開発を行なった。とりわけ、光電子制御プラズマ CVD 装置の要素技術である、紫外線照射機構、電子加速電極構造、ガス供給機構、基板加熱機構、そして、それらのモジュール化について重点的に研究を行い、平成 20 年 5 月の完成を目指して製作を進めている。この装置を用いることにより 3 インチ基板の全面にわたって光電子制御プラズマを生成することが可能となり、3 インチサイズの多層グラフェン膜を用いて微細加工プロセスによる配線構造形成や電気特性評価が可能になる。



簡易型光電子制御プラズマ CVD 装置



H₂ ガス雰囲気中の Si 基板表面近傍に発生した光電子制御プラズマ
(白く発光した領域)

(1-2) 触媒金属を用いるグラフェン形成技術の検討:熱 CVD 法

グラフェン成長メカニズムを議論する上での指針を得るために、触媒金属を用いない光電子制御プラズマ CVD 法との比較実験として、触媒金属を用いる熱CVD法による多層グラフェン成長を検討している。

今回、Fe膜触媒を用いることによって、光電子制御プラズマ CVD 法と比較して高品質な多層グラフェン層が堆積することを確認した。多層グラフェンのドメインサイズは、Fe膜触媒の表面モロロジーに依存することを見出し、グラファイト層の高品質化には触媒の平坦性が重要であることがわかった。

(1-3) グラフェン電子状態分析

多層グラフェンの炭素内殻準位及び価電子帯に注目した光電子分光法の有効性を実証することを進捗目標として、様々な条件・基板上に作成した多層グラフェンに関して SPring-8 での高輝度硬 X線光電子分光法 (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy :HAXPES) を用いた電子状態の評価を行なった。今回、この HAXPES の解析結果から、光電子制御プラズマ CVD 法を用いて成長した基板に関して、下地基板や成長条件によって多層グラフェンが成長している可能性を見出した。

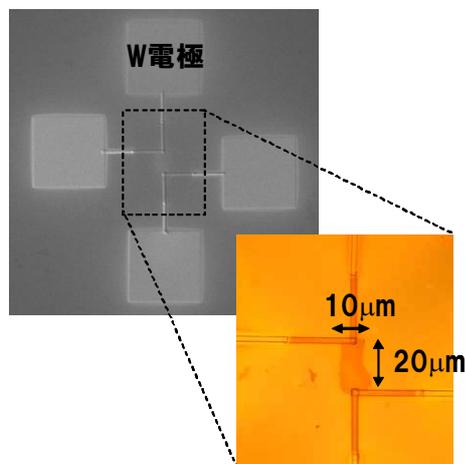
参照試料として市販の HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) を用いた。炭素 C1s 内殻光電子スペクトルからは、基板や成長条件によって sp^2 混成軌道成分の半値幅が大きく異なり、作成された試料の中に HOPG・C1s の結果と同半値幅である試料が観測された。また HOPG・C1s の結果と同半値幅であった試料にのみ、C1s 主ピークのサテライトに多層グラフェンに起因する構造である $\pi - \pi^*$ transition 電子構造を観測した。加えてこの HOPG・C1s の結果と同半値幅であった試料の価電子状態は HOPG の価電子状態密度と類似した構造を持っていることが分かった。特にフェルミ近傍 (E_f 端から 2~3eV 程度) の電子状態に π 電子に起因する状態密度を明瞭に観測するに至った。これらの結果は多層グラフェンが成長している可能性を示唆しており、多層グラフェン成長最適化へ向けたフィードバック及び研究期間前半の目標とする評価基準を明確にした多層グラフェン評価法の確立へむけた第一ステップを踏むことができたものと考えている。

今後は、引き続き多層グラフェン成長最適化へ向けたフィードバックを行い、作製する多層グラフェンの品質改良に繋げ、国内では大型放射光施設 SPring-8 のみ実験可能なこの深さ方向の電子状態情報の取得を活かして、多層から単層グラフェンまでのバンド構造の体系的な評価を行う。また、新たに試料面内回転機構を取り入れた 5 軸制御超高真空用マニピレータを導入する予定である。このシステムにより、多層グラフェンのより詳細なグラフェン断片の端の情報が得られ、グラフェン品質と光電子スペクトルとの相関性をこれまで以上に精密に評価することが可能となる。

課題② 多層グラフェン配線特性の明確化(3次元カーボン配線)

(2-1) グラフェン横配線技術の検討

グラフェン配線技術に関して、多層グラフェン配線パターン形成へ向けて候補となるプロセス・フローを提案することを進捗目標として、今回、多層グラフェン層への電極オーミックコンタクト形成プロセスの課題を抽出した。具体的には、市販の HOPG から多層グラフェンの断片を剥がし、 SiO_2/Si 基板上に貼り付け、収束イオンビーム(FIB)法を用いてタングステン(W)電極を形成し、電気伝導評価を行った。その結果、HOPG のバルク抵抗率(カタログスペック値)に対し約1桁大きな測定値となった。原因として、上部からコンタクトしているW電極が多層すべてのグラフェン層に電気的コンタクトしていないことが推定される。今後、多層グラフェン層への有効な電極コンタクト形成法の検討を中心に行い、多層グラフェン配線の基礎的な電気伝導特性の評価・解析を進めて行く。



基板上に貼り付けたHOPG断片の4端子(ケルビン)抵抗評価パターン



W電極を用いた抵抗評価パターンの断面模式図

3. 研究実施体制

(1)「富士通株式会社」グループ

- ① 研究分担グループ長: 二瓶 瑞久 (富士通株式会社、室長付)
- ② 研究項目
 - ・グラフェン横配線及びアクティブ配線の開発

(2)「東北大学多元物質科学研究所」グループ

- ① 研究分担グループ長: 高桑雄二 (東北大学、准教授)
- ② 研究項目
 - ・光電子制御プラズマ CVD によるグラフェン成長制御

(3)「財団法人高輝度光科学研究センター」グループ

- ① 研究分担グループ長: 池永 英司 ((財)高輝度光科学研究センター、研究員)
- ② 研究項目
 - ・放射光を用いたグラフェン電子状態分析