

「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はなく、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 20 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た。これまでに、小サイズ基板 ($3 \times 5 \text{ mm}^2$) と 3 インチ基板対応の光電子制御プラズマ CVD 装置を開発した。小サイズ基板においては、自然酸化膜付き Si 基板だけでなく雲母基板表面にも、多層グラフェンのナノ粒子が互いに複雑にネットワークを形成した薄膜を成長することができた。今後、プロセス条件への依存を系統的に調べることにより、多層グラフェンの高品質化を図るだけでなく、低温成長も実現できると考えられる。そして、3 インチ基板についても同様に多層グラフェンを成長できることが確認され、今後、大面積への多層グラフェン均一成長の展望が明らかにされた。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、触媒膜厚に依存した CNT/グラフェン成長制御の可能性を見出した。これは、配線層厚の制御だけではなく、1層または数層を利用するトランジスタ・チャンネル作製手法としても期待できる。

グラフェン評価技術に関して、平成 20 年度は、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高輝度硬X線光電子分光法の有効性を実証することを目標とし、多層グラフェン構造の電子状態の評価を行った。これまでに、グラフェンの品質と光電子スペクトルとの相関を見出し、ピーク分離による品質評価基準を明確にした。そして、光電子制御プラズマ CVD 法を用いた成長温度依存を通して、多層グラフェンが成長している条件をフィードバックした。今後は、光電子分光法に加えてラマン分光法などの他の手法と組み合わせて、評価精度の

向上を目指す。

グラフェン配線・デバイス技術に関して、平成20年度は、多層グラフェン配線パターン形成へ向け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、多層グラフェン配線の基礎的な電気伝導特性の評価・解析のための電気特性評価システムを構築した。今後、光電子制御プラズマ CVD 法にて形成した多層グラフェン配線の基礎的な電気伝導特性の評価・解析を進める。

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

小サイズ基板 (3×5 mm²) 対応の光電子制御プラズマ CVD 装置の模式図を図 1(a)に示す。紫外線照射により基板表面から光電子は対向メッシュ加速電極へと加速され、原料ガスを解離しプラズマを生成する。使用した紫外線が原料ガスで吸収されることはないため、図 1(b)に見られるように光電子制御プラズマは基板と加速電極の間に制限されて生成する。このようにプラズマ (ラジカル) が基板表面の極近傍のみに生成されるので、成長速度が速い、基板表面以外への不要な煤堆積が極めて少ないなどの特徴をもっていることが明らかになった。このようにして成長した薄膜は、TEM 観察、X 線回折、ラマン分光により評価した。結晶構造は図 1(c)に示すように多層グラフェンのナノ粒子が互いに複雑にネットワークを形成した薄膜であることが分かった。そして、このような多層グラフェン成長を自然酸化膜付き Si 基板、もしくは雲母上に遷移金属触媒を用いないで実現できた。今後、ナノ粒子サイズやネットワークの制御、そして、低温成長のためにプロセス条件 (ガス圧力、ガスの種類、温度、放電電圧、放電電流) を系統的に調べる必要があるとされている。

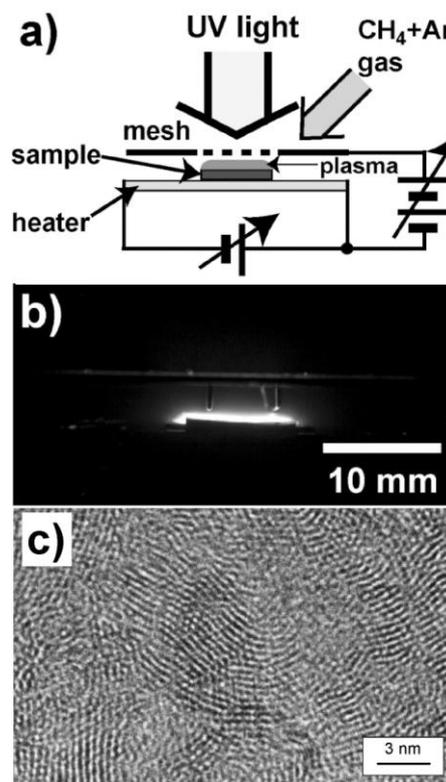


図 1 (a)光電子制御プラズマ CVD の原理図、(b)多層グラフェン成長中の光電子制御プラズマ写真、(c)自然酸化膜付き Si 基板上に成長した多層グラフェンの SEM 写真

今後、ナノ粒子サイズやネットワークの制御、そして、低温成長のためにプロセス条件 (ガス圧力、ガスの種類、温度、放電電圧、放電電流) を系統的に調べる必要があるとされている。

小サイズ基板(3×5 mm²)対応の光電子制御プラズマ CVD 装置で得られた知見を基に、基板加熱機構、加速電極構造、紫外線光源などを工夫することにより 3 インチ対応の光電子制御プラズマ CVD 装置の開発を進めた。すでに、3 インチ基板表面でも光電子制御プラズマを発生できるだけでなく、多層グラフェンを成長することができ、今後、均一成長の実現、さらには膜質の向上のために、3 インチ基板表面での光電子制御プラズマの諸特性の解明が必要とされている。

(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。昨年度までに、Fe 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、高品質化には触媒の平坦性が重要であるといった知見を得た。今回、Fe 触媒膜厚に依存した CNT/グラフェン成長制御の可能性を見出した(図2)。Fe 触媒膜厚が 7.5nm 程度を境界として厚い場合は多層グラフェン成長となり、膜厚が増加するに従い多層グラフェン膜厚が減少する傾向が見られた。例えば、Fe 触媒膜厚が 100nm の場合、およそ 13nm 厚の多層グラフェンが得られる。一方、触媒を薄くした場合(Fe2.5nm)では、基板に垂直に配向成長した多層カーボンナノチューブを得ることができた。以上の結果から、触媒膜厚を制御することにより、多層グラフェンと多層 CNT を選択成長可能であることが明らかとなった。また、配線層厚の制御だけではなく、1層または数層を利用するトランジスタ・チャンネル作製手法としても期待できる。

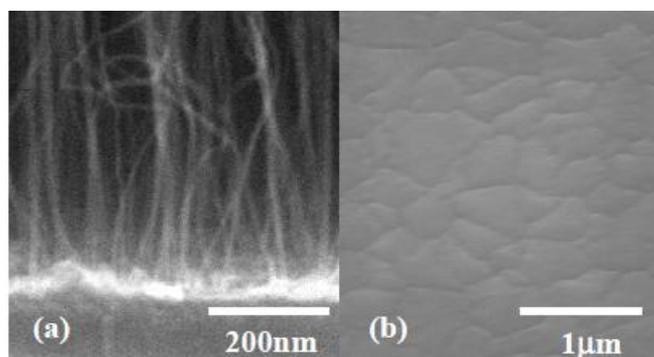


図 2 熱 CVD 法による Fe 触媒膜厚に依存した CNT/グラフェン成長制御。Fe 触媒膜厚が(a)2.5nm の場合には CNT 成長となり、(b)100nm の場合には多層グラフェン成長となる。

(1-3) グラフェン電子状態分析

光電子制御プラズマ CVD 法を用いて、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。参照試料として高配向熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG) を用いた。図 3 に 20nm と深いバルク

を観測した炭素 C1s 内殻光電子スペクトル Take off Angle (TOA) =89°の成長温度依存結果を示す。また図 3 (a) に典型例として、688°Cで成長したスペクトルを成分分けした結果を

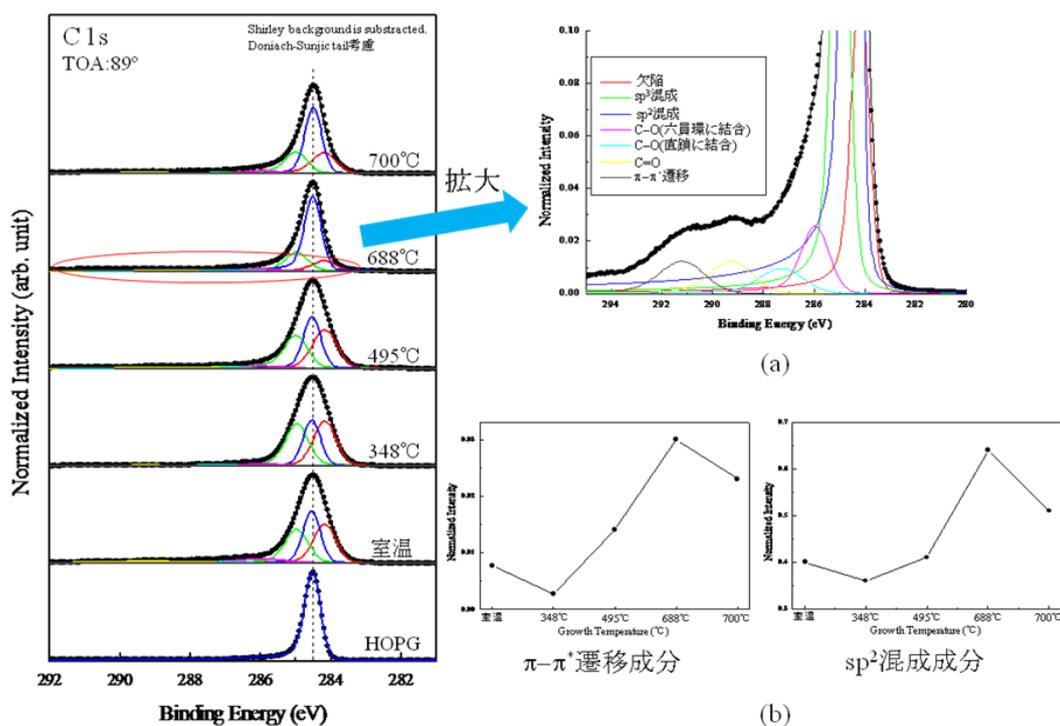


図 3 バルクを観測した炭素 C1s 内殻光電子スペクトル Take off Angle (TOA) =89°の成長温度依存結果、(a) 688°Cで成長したスペクトルの拡大図、(b) π - π^* 遷移成分と sp^2 混成成分強度の成長温度依存性

示した。どの成長温度でも本質なグラフェンに起因する顕著な sp^2 混成軌道成分と π - π^* 遷移成分の他にダイヤモンド構造やアモルファス構造に起因する sp^3 混成軌道成分や酸素コンタミ成分 (C-O, C=O) が観測された。 sp^2 混成成分と π - π^* 遷移成分の強度における成長温度依存性は、よく類似した傾向の強度変化が得られ、本成分分け評価の妥当性が高いことを裏付けている (図 3 (b))。これによりグラフェン成長に関する質を量ることができ、全体的に高温で成長すると比較的良好な多層グラフェンが成長する傾向にあることがわかった。また 5nm 程度の表面近傍 TOA=15°を観測した炭素 C1s 内殻光電子スペクトルの成長温度依存測定も行っている。結果はバルク中を主に観測した結果と概ね同様な傾向を示しており、高温成長で比較的良好な多層グラフェンが成長しているものと考えられる。しかしバルクと表面の電子状態の相違点として、比較的良好な多層グラフェンを得ることができる成長温度の閾点は表面近傍では若干低く、500°C程度であることを見出した。

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系統的な評価を行う。

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

多層グラフェン配線の基礎的な電気伝導特性の評価・解析のための電気特性評価システムを構築した。今後、光電子制御プラズマ CVD 法にて形成した多層グラフェン配線の基礎的な電気伝導特性の評価・解析を進める。

光電子制御プラズマ CVD 法で作製した多層グラフェンの結晶構造は図 1(c)に示したように、多層グラフェンのナノ粒子が互いに複雑にネットワークを形成した薄膜である。このグレインサイズが多層グラフェン膜の電気抵抗を決める大きな要因になることが推測されるため、良好な電気伝導特性の取得に向けては、グレインサイズの増大が重要な課題となる。一方、触媒金属を用いる熱 CVD 法に関しては、光電子制御プラズマ CVD 法の場合と比較してグレインサイズが大きいことが見出されている。これは、CVD 中の熱履歴があるにも係わらず、Fe 触媒膜の平坦性を維持したまま、触媒膜からグラフェンが析出するという成長メカニズムに起因すると推測している。しかし、触媒金属が存在する場合、グラフェンと並列に触媒金属を通した伝導パスが生じるため、グラフェン配線の性能を十分に引き出せないという問題がある。例えば、触媒金属を除去することがひとつの方法として考えられるが、除去プロセス時の多層グラフェンへのダメージが課題となる。こういった課題が解決できれば、良質の多層グラフェン膜を成長する候補として十分有力である。今後も引き続き、光電子制御プラズマ CVD 法と熱 CVD 法を並行した研究開発を進める予定である。

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)、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(財団法人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

4. 研究成果の発表等

特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：0 件）