

「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
(富士通株式会社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。カーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンは、電気伝導特性や熱伝導特性に優れていることに加え、高速トランジスタ等のアクティブ素子として期待される次世代エレクトロニクス材料である。本研究では、従来の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。全体の研究期間の前半には、銅配線に替わる高性能配線として多層グラフェン配線の可能性を示すことを目標としている。

前年度までに、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 法を用いて、触媒無しで絶縁膜基板表面にナノグラファイト薄膜（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した膜）を形成することに成功した。本年度は、光電子制御プラズマ CVD によるグラフェン形成を進展させ、光電子制御プラズマ CVD メカニズムの本質的な理解を深めながら、薄膜の電気伝導性の取得と、膜質/膜抵抗の改善に取り組んだ。

本年度の成果として、グラフェン成長技術に関して、光電子制御プラズマ生成機構における基板表面からの光電子の役割を解析し、 SiO_2 上でも Si 基板と同様に光電子制御プラズマの発生によってグラフェン成長が可能であることを明らかにした。Si 基板表面の SiO_2 膜の有無にかかわらず、紫外線を照射したときに殆ど同じ光電子電流が観察された。また、膜質の向上へ向けて、成長温度、基板材料、 CH_4 希釈濃度、バイアス電圧、そして、キャリアガスへの多層グラフェンの結晶性の依存を調べ、多層グラフェン CVD 成長プロセスを最適化した。膜抵抗の改善のためには、多層グ

ラフエンへの不純物ドーピングも重要になると考えており、不純物として窒素や酸素等が候補となる。現在までに、光電子制御プラズマを用いて N_2 を容易に解離できることを見出した。

グラフェン配線・デバイス技術に関して、本年度は、光電子制御プラズマ CVD 成長による多層グラフェン膜の電気抵抗を評価した。その結果、光電子が放出しやすい基板材料上において、良質なグラフェン構造が成長できることが分かった。つまり、適切な光電子放出層の形成が、高品質化・低抵抗化に効果があるという指針を得た。現在、従来材料と比較してまだ十分に低抵抗な膜は得られておらず、引き続き低抵抗化へ向けた取り組みを継続する。

グラフェン評価技術に関して、本年度は、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。特に、断面 TEM 観察、ラマン分光法、及び、放射光を用いた XRD 計測などの他の手法と組み合わせて、評価精度を上げた。評価の結果、Si 基板上に比べて、 $SiO_2(350\text{ nm})/Si$ 基板上ではグレインサイズが比較的大きいことがわかった。このグレインサイズは、ラマン分光と放射光を用いた XRD 計測から、自然酸化膜基板では 5nm 程度、 $SiO_2(350\text{ nm})/Si$ 基板では 14nm 程度であると見出された。グレイン界面では、アモルファス構造や欠陥構造に起因するグラフェン六員環ネットワークの歪みが明瞭に観測される。表面近傍に比べて基板界面での歪みは小さく、界面（成長初期）では、高品質なグラフェンが 10 層程度まで成長することも見出した。配線に限らず、絶縁膜上での 1、2 層のグラフェンシートを用いたグラフェン・トランジスタ形成も期待できる。

§ 2. 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

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(1) 光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長プロセスの最適化

簡易型光電子制御プラズマCVD装置(一号機)を用いて、光電子制御プラズマCVDにより自然酸化膜付きSi基板だけでなく、SiO₂(350 nm)/Si基板にも多層グラフェンを成長させることを可能とした。TEM、XPS、ラマン分光による観察から、どちらの基板に成長した膜も互いにグラフェンシートを介在させて密接にネットワークしたナノ黒鉛粒子(NNG: Networked Nano-Graphite。サイズが約 10 nmで、5-8 層のグラフェンシートが積み重なったもの)であることが分かった。ナノ黒鉛粒子はランダム配向しているが、図1に示すように、SiO₂(350 nm)/Si基板との界面では10層程度まで基板とほぼ平行に成長したグラフェンシートが観察され、SiO₂ 表面に選択配向した多層グラフェンが形成可能なことが示された。

Ar 希釈 CH₄ を用いた CVD 成長の基板温度依存から、自然酸化膜付き Si 基板表面では約 400°C 以下でナノ黒鉛粒子の粒径が著しく小さくなるだけでなく、アモルファス炭素成分が多くなり、結晶性が著しく低下する。Ar 希釈 CH₄ 依存も系統的に調べ、15-20%で結晶性が最も良くなることを見いだした。また、光電子制御プラズマのバイアス電圧を小さくすると結晶性が改善されることを発見した。400°C以下での成長温度での結晶性が、キャリアガスを Ar から He に交換することで著しく改善可能なことを見だし、室温でもかなり高品質のナノ黒鉛粒子を形成できた。このように基板温度だけでなく、基板表面状態、CH₄ 希釈濃度、バイアス電圧、そして、キャリアガスへの多層グラフェンの結晶性の依存を調べ、多層グラフェン CVD 成長プロセスの最適条件を明らかにした。

(2) 光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長機構の解明と制御

3インチ基板対応の光電子制御プラズマ CVD装置(二号機)を開発し、多層グラフェンのCVD成長だけでなく、プラズマ放電特性と発光分光観察を可能にした。原料ガスとしてCH₄、キャリアガスとしHe、Ne、Ar、H₂、基板として自然酸化膜付きSi、SiO₂(350 nm)/Si、多層配線のバリアメタルであるTa₂N₅とTiN膜付きSi及びSiO₂(350 nm)/Si基板、そして、PtやAuなどの金属膜付きSi基板につ

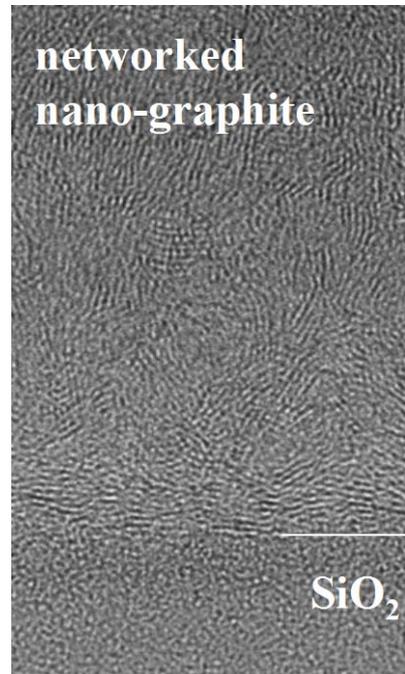


図 1. SiO₂(350 nm)/Si 基板上に成長した多層グラフェン膜(密接にネットワークしたナノ黒鉛粒子)。

いて、光電子制御プラズマ生成機構を調べた。導電性膜付き基板での光電子制御プラズマ放電特性から、基板表面の仕事関数が放電電流を決める支配的要因であることを明らかにした。さらに、図2に示すように、Si基板表面にSiO₂膜(350 nm)の有無にかかわらず、Xeエキシマランプからの紫外線(光エネルギー:7.2 eV)を照射したとき、殆ど同じ光電子電流を観察した。そのため、SiO₂膜(350 nm)にもSi基板と同様に光電子制御プラズマを発生可能であることを明らかにした。ただし、Si基板に比べて同じバイアス電圧で放電電流が小さいのは、放出された光電子の運動エネルギーに差が原因であることが示された。この発見は、絶縁層膜表面にも多層グラフェンを形成できることから、光電子制御プラズマCVDが多層配線形成プロセスの必要条件を満たしていること示している。

光電子制御プラズマは横方向サイズが基板面積、そして、縦方向サイズが加速電極間距離(約10 mm)の空間に限定されたものであるが、放電特性測定と組み合わせたプラズマ発光分光観察から、Arなどの希ガス分子が容易に励起・イオン化可能であるだけでなく、N₂やH₂、そして、CH₄などの多原子分子も高い頻度で解離できることを見いだした。このような放電特性と発光分光観察から、光電子制御プラズマ生成機構における基板表面からの光電子の役割、さらには、電子とガス分子との間の弾性・非弾性散乱過程が明らかにされた。

光電子制御プラズマからのイオン衝撃による基板表面への効果、さらには多層グラフェンCVD成長機構への影響を調べるために、イオンエネルギー分析器付き光電子制御プラズマCVD装置(三号機)の開発を行った。既に、基本設計は終わり、各部品の製作を行っている。一般の直流放電プラズマCVDではイオン衝撃によるスパッタリングを避けるために、基板は正電極側に配置されている。これに対して、光電子制御プラズマでは負電極側に位置しているが、(1)で述べたように多層グラフェンCVD成長が可能である。ただし、基板バイアス電圧やキャリアガスへの結晶性の依存は、イオン照射による多層グラフェン成長への役割を示唆しているので、基板表面へ衝突するときのイオンの運動エネルギーを調べることが、光電子制御プラズマCVDによる多層グラフェン成長機構の解明だけでなく、制御のためにも必要とされる。

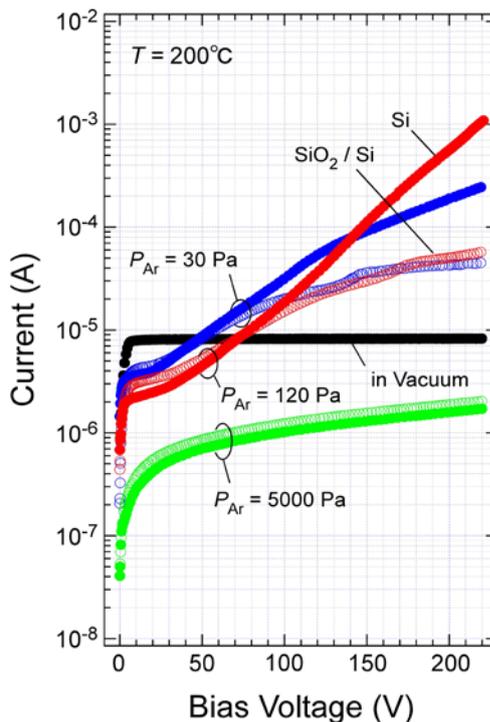


図2.自然酸化膜付きSi基板とSiO₂(350 nm)/Si基板でのArプラズマ放電特性の基板バイアス電圧依存の比較。

(3) 多層グラフェンへの不純物ドーピング機構の解明と制御

多層グラフェンの伝導率は、基本的に電気伝導を担うキャリアの濃度と移動度に比例する。移動度を増加させるためには結晶性を向上させることが必要とされる。他方、キャリア濃度の増大も伝導率の向上のためには不可欠であり、多層グラフェンへの不純物ドーピングが重要な制御技術となる。不純物として窒素と酸素を、 N_2 もしくは C_2H_5OH を用いて行うこととした。すでに、光電子制御プラズマを用いて N_2 を容易に解離できることを見だし、今後多層グラフェンへのドーピングさらには電気特性への効果を解明する。

(4) 多層グラフェンの電気特性評価用パターン形成

(1)で述べたように光電子制御プラズマ CVD により $SiO_2(350\text{ nm})/Si$ 基板へ多層グラフェン成長可能なので、4単針法により抵抗率を測定するために Mo マスクを用いて図3に示すような選択成長を行った。20-2000 nm の範囲で膜厚は成長時間にほぼ比例し、成長速度は 1.85 nm/s と求まった。このときの結晶性はほとんど変化しないことがラマン分光観察から示され、基板との間で構造遷移層がなく、実際の多層配線で必要とされる数十 nm の膜厚でも高品質の多層グラフェンを CVD 成長できることが分かった。ただし、図4(b)に示すように電気抵抗率の膜厚依存はないものの、その値は約 $5000\ \mu\ \Omega\text{ cm}$ と大きく、今後更なる低減に向けた研究が必要とされている。

多層グラフェン膜の高品質化へ向けた取り組みとして、膜抵抗率の基板材料依存性を調

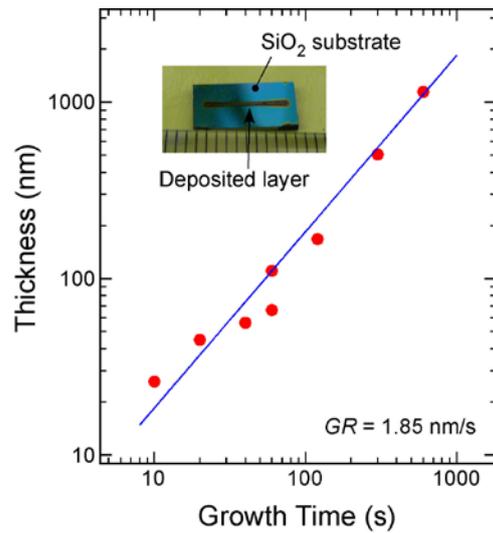


図3. $SiO_2(350\text{ nm})/Si$ 基板での多層グラフェン CVD 成長における膜厚と成長時間の関係。

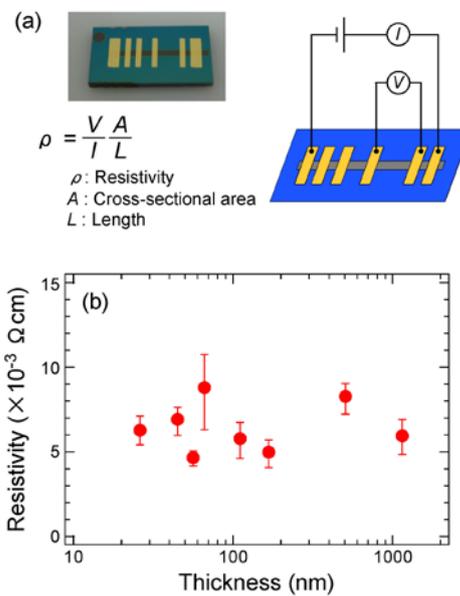


図4. (a) $Si(350\text{ nm})/Si$ 基板に成長した多層グラフェンの4単針法による抵抗率測定の様式図。(b) 抵抗率の多層グラフェン膜厚依存。

べた。図 5 に $\text{SiO}_2(350 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板と Ta/TaN 積層膜に関する結果を示す。 $\text{SiO}_2(350 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板の多層グラフェンは、成長温度を下げると抵抗率が增大する傾向を示した。一方、Ta/TaN 膜上の場合、 450°C でも $\text{SiO}_2(350 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板上より低い抵抗率($600 \mu\Omega \text{ cm}$: Ta/TaN 膜の抵抗成分を差し引いた多層グラフェンのみの値)となった。以上の結果から、光電子が放出しやすい構造上において(メタル上、または、 $\text{SiO}_2(350 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板の昇温条件)、良質なグラフェンが成長できることが分かった。つまり、適切な光電子放出層の形成が、低抵抗化に効果があると考えられる。

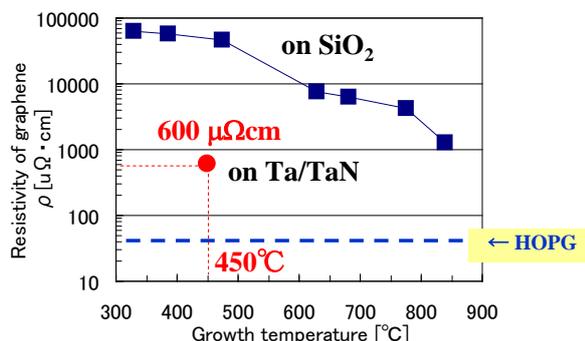


図 5. 多層グラフェン抵抗率の CVD 成長温度依存性。 $\text{SiO}_2(350 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板と Ta/TaN 積層膜の比較。

光電子制御プラズマ CVD で作製した多層グラフェンの電気伝導を議論するために、電気抵抗の測定温度依存性を評価した。図 6 に示した電流値(任意単位)の測定温度依存性に見られる通り、CVD 作製グラフェンは高配向熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG) から剥離した多層グラフェンと同じ測定温度依存性を示すことがわかった。共に電気伝導の活性化エネルギー($E_{a \text{ max}}$)は 0.04eV 程度と非常に小さく、バンドギャップの無い半金属性から予測される温度特性となっている。この結果から、光電子制御プラズマ CVD で作製した多層グラフェンは、HOPG と同様にグラフェンシートの電気伝導性を有することがわかる。つまり、TEM 観察から見出されたネットワーク・ナノグラファイト(NNG: Networked Nano-Graphite)は、HOPG と同様のグラフェン電気伝導特性を示すものであり、今後、ナノグラファイトのグレインサイズを拡大することにより、電気伝導特性の向上が期待できる。

一方、グラフェン配線パターン形成へ向けてイオンビームミリング装置を新規導入し、微細配線パターン形成に向けた加工条件を検討した。図 7(a)に、多層グラフェン配線パターン形成プロセスを示す。絶縁膜上に多層グラフェン (NNG : Networked Nano-Graphite) を光電子制御プラズマ CVD を用いて堆積する。このとき、触媒金属が無いことが本研究の優位性である。次に、フォトリソのパターンを形成し、イオ

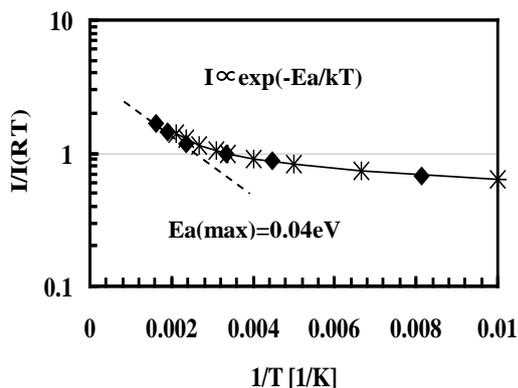


図 6. 電流値 (任意単位) の測定温度依存性。◆:CVD 作製多層グラフェン、*:HOPG 剥離グラフェン。

ンビームミリングによりパターン加工する。フォトレジストを剥離除去し、引き続き、電極パターンのフォトレジストを形成する。その後、リフトオフ法により、Ti を接着層として Au 電極を形成する。図 7(b)に本プロセスを利用して作製した多層グラフェンの配線パターンを示す。現状では 5-50 μm のパターン幅であるが、今後、EB 描画プロセスの利用や、イオンミリング加工条件の最適化により、ナノサイズ幅の微細配線パターンを形成することによって、多層グラフェン配線の優位性を探索することが可能となる。

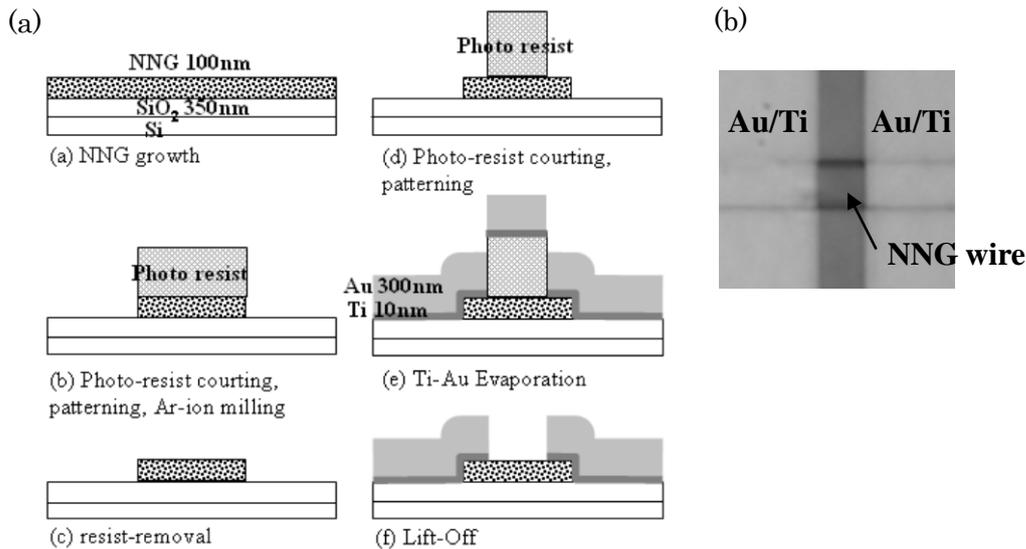


図 7. (a)多層グラフェン配線パターン形成プロセスのフロー図、(b) 実際に形成した多層グラフェン(NNG:Networked Nano-Graphite)ワイヤと Au/Ti 電極

(5) グラフェン電子状態分析

主にAr希釈CH₄ ガス使用条件下で自然酸化Si基板およびSiO₂(350 nm)/Si基板上に光電子制御プラズマCVD法を用いて作製した多層グラフェンに対してSPring-8 での高輝度硬X線光電子分光法(Hard X-ray Photoemission Spectroscopy :HAXPES)を適用し、バルクおよび表面近傍を区別した化学結合状態評価を行なった。主に炭素C1s内殻光電子測定から成長温度依存、成膜基板依存を評価した。また参照試料としてHOPGを用いた。一般にどの成長温度、成膜基板に対しても本質的なグラフェンに起因する顕著なsp² 混成軌道成分強度と π - π^* 遷移成分が観測された。このことから、光電子制御プラズマCVDにより多層グラフェンが成膜していることを確認している。化学結合状態から成膜構造をより詳細に議論するために、成分幅に着目した。図 8 に典型例として、SiO₂(350 nm)/Si基板上に 667 $^{\circ}\text{C}$ で成長した多層グラフェンの炭素C1s内殻光電子スペクトル(上:表面近傍、下:バルクプローブ深さ 15nm程度)を示す。また右に各成分帰属と構造モデルも示している。主たるsp²混成成分ガウス幅に起因する構造はグラフェン六員環ネットワークの歪みや配向が考えられるが、バルク(15nm程度深さ)を観測したsp² ガウス幅(584meV)よりも表面近傍の

sp^2 ガウス幅 (624eV) が大きい。またアモルファス構造に起因する SP^3 成分強度が表面近傍で増大していることが分かった。このことは、面積強度そのものは小さいが、アモルファス構造の SP^3 成分や欠陥成分の増加に伴って sp^2 成分幅も大きくなり、特に表面近傍ではグラフェン六員環ネットワークの歪みが生じていることを示している。この傾向は成長温度依存 (300~800°C程度) でも観測され、 sp^3 成分や欠陥成分の強度増加に伴って sp^2 成分幅も大きくなる傾向となることを見出した。しかし興味深いことに成膜基板を自然酸化Si基板上へ変えると成長温度に対して sp^3 成分や欠陥成分の強度増加・減少傾向はなく、 sp^3 成分や欠陥成分が均一に分布し、顕著な成長温度依存を示さない結果を得た。この成膜基板依存は、多層グラフェンのグレインサイズが起因していると考えられる。つまり、自然酸化膜基板上ではグレインサイズが小さく、グラフェン六員環周りに sp^3 成分や欠陥成分が均一に分布しているが、SiO₂(350 nm)/Si基板上ではグレインサイズが比較的に大きく、アモルファス構造や欠陥構造に起因するグラフェン六員環ネットワークの歪み(グレインバウンダリー) が、明瞭に観測された。これは、成膜中のUVによる基板からの光電子放出量の違いによることを示唆している。またこのグレインサイズは、ラマン分光や放射光を用いたXRD計測から、自然酸化膜基板では 5nm程度、SiO₂(350 nm)/Si基板では 14nm程度のグレインサイズである評価を既に得ており、本手法から推測される構造モデルとの矛盾は無い。

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。またグラフェン薄膜に対して基板方位依存成長を観測するために導入した 6 軸制御超高真空用マニピュレータを生かし、Photoelectron Diffraction 計測を行う。今期は成膜グラフェンに対して、Photoelectron Diffraction 計測を行えていないが、自然酸化 Si(100)方位基板で試行した結果を図9に示す。硬 X 線による回折、菊池パターンが明瞭に観測されていることが分かる。これにより、深さ情報と併せてグラフェン結晶性を直接観測し、本来の目標であるグラフェン薄膜(数 10nm 厚)に対して基板方位依存成長を観測する計画である。

成膜試料における成分帰属と構造について

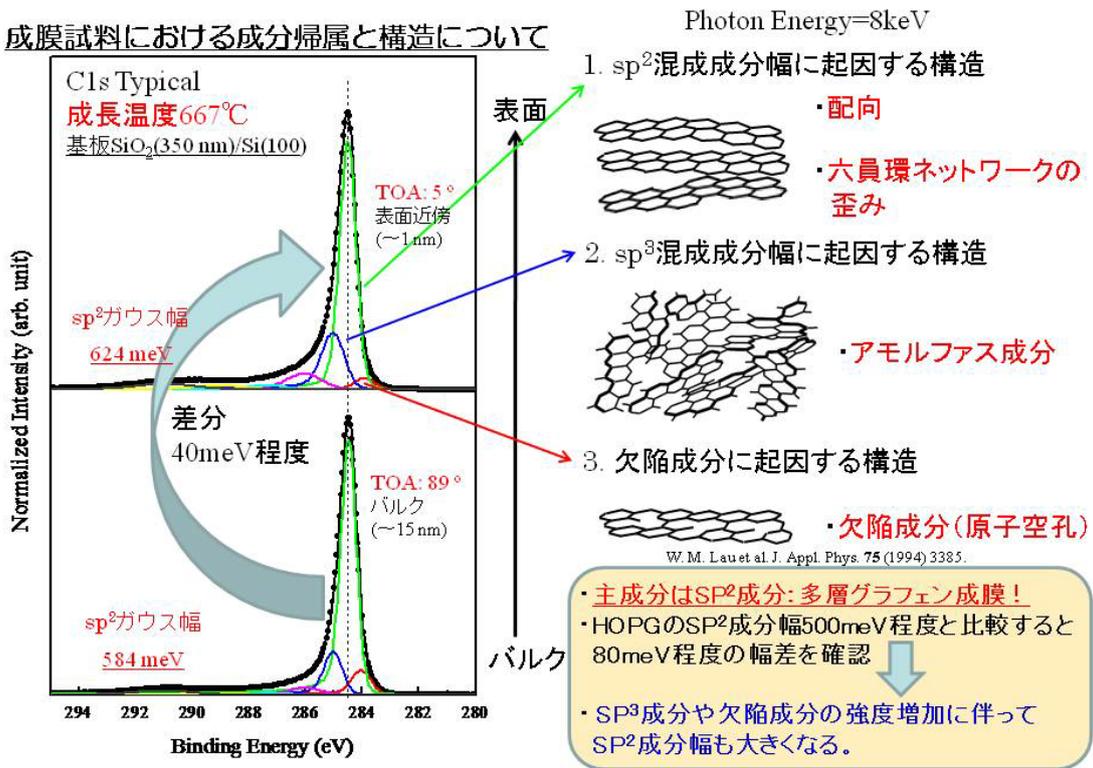
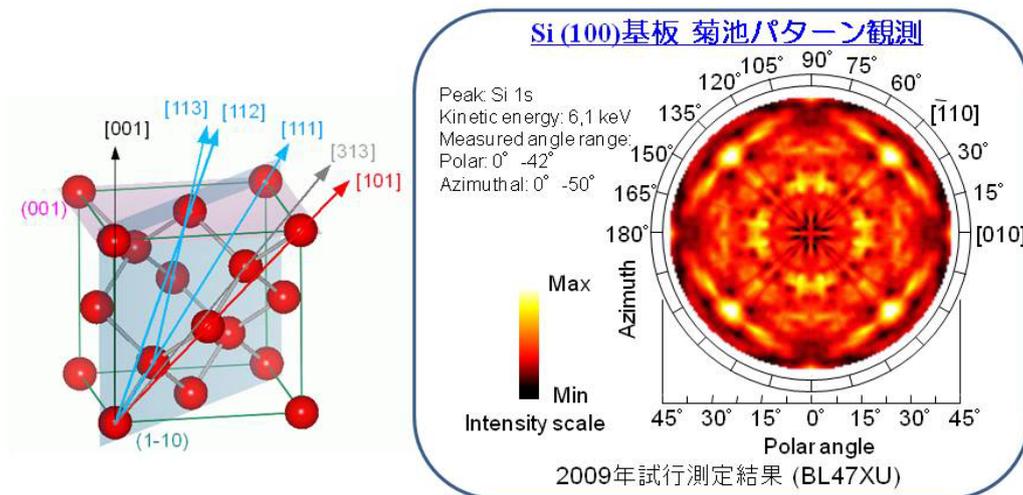


図 8 688°Cで成長した炭素 C1s 内殻光電子スペクトルと帰属構造

Photoelectron Diffraction計測



試料方位に依存した埋れた界面の電子状態へ展開

図 9 自然酸化 Si(100)方位基板の Photoelectron Diffraction 結果

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. 角治樹, 小川修一, 高見知秀, 西窪明彦, 池永英司, 二瓶瑞久, 高桑雄二、CVD 成長多層グラフェン膜のラマン分光とバルク敏感 XPS による評価、表面科学 **第 30 卷**、第 7 号、2009 年、pp. 403 - 409.
2. T. Takami, S. Ogawa, H. Sumi, T. Kaga, A. Saikubo, E. Ikenaga, M. Sato, M. Nihei, Y. Takakuwa: “Catalyst-free Growth of Networked Nanographite on Si and SiO₂ Substrates by Photoemission-assisted Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **Vol. 7**, 2009, pp. 882 - 890.

(4-2) 知財出願

- ① 平成21年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)