

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「LSI用3次元カーボン・アクティブ配線の  
開発」

## 研究終了報告書

研究期間 平成19年10月～平成22年3月

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)

## § 1 研究実施の概要

本研究課題では、配線抵抗の増大や大電流密度による信頼性劣化といった LSI 配線の課題を解決するために、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た。カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンに代表されるナノカーボン材料は、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の可能性を示すことを目標とした。また、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ことを目標とした。本研究チームは、グラフェン成長、グラフェン配線・デバイス及びグラフェン評価の 3つのグループから構成し、研究開発を推進した。

グラフェン成長技術に関して、従来の化学気相成長 (CVD) では、触媒金属薄膜上にグラフェンを析出させる方法が一般的であった。しかし、LSI 配線においては、その触媒薄膜が特性劣化を引き起こす懸念があり、触媒金属を用いない成長が望まれていた。本研究においては、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、触媒金属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。また、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、 $\text{SiO}_2$  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していることを明らかにした。更には、膜質の向上へ向けて、成長温度、基板材料、 $\text{CH}_4$  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。今後の膜抵抗改善のためには、多層グラフェンへの不純物ドーピングも重要になると考えており、その最初のステップとして、不純物として候補となる窒素が光電子制御プラズマを用いて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、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、あるいは、装置形状の工夫によって、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、適切な光電子放出が、高品質化・低抵抗化に効果があるという指針を得た。例えば、Ta/TaN 薄膜を光電子放出層として用いた場合、 $450^\circ\text{C}$  の低温成長条件で  $\text{SiO}_2(350\text{ nm})/\text{Si}$  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) が得られた。また、グラフェン配線パターン形成に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。更には、カーボン・アクティブ配線化へ向けて、配線層へのグラフェン・トランジスタ作製プロセスを検討した。その結果、薄層化に優位な触媒金属 Cu を用いた熱 CVD 法によって薄層グラフェンを形成し、また配線層間絶縁膜上へ転写するプロセスに成功した。転写したグラフェン層について電気伝導特性を調べるために簡易的にバックゲート・トランジスタを試作し、グラフェンに特有な両極性のトランジスタ動作を確認した。

グラフェン評価技術に関して、炭素内殻準位及び価電子帯に注目した高輝度硬 X線光電子分光法での評価を行った。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、 $\text{SiO}_2(350\text{ nm})/\text{Si}$  基板上ではグレインサイズが比較的に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、 $\text{SiO}_2(350\text{ nm})/\text{Si}$  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た。表面近傍に比べて基板界面での歪みは小さく、成長初期 (界面) 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。つまり、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・トランジスタ形成への応用も期待できる。

## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

本研究の目標を、微細LSI配線材料として銅配線に代わる次世代グラフェン材料の可能性を明らかにすることとした。具体的には、以下に示す3つの研究目標を立案した。

- (1) 高性能配線を実現するための高品質多層グラフェン・パターン形成技術を確立する。
- (2) 大電流密度微細 LSI 配線材料としての従来の銅配線に対する優位性を示す。
- (3) カーボン・アクティブ配線の可能性を示す。

研究計画として平成 21 年度までに、

- ・400℃以下において多層グラフェン構造を得ること、または、低温成長条件は満たさなくとも要求される電気伝導特性を満たす多層グラフェン構造を得る
- ・多層グラフェン成長方式を最適化する。この時点で成長方式をジャッジする
- ・高品質グラフェンの評価基準を明確にした多層グラフェン評価法を確立する。具体的には、グラフェンの光電子スペクトルと電気伝導特性との相関を見出す
- ・横配線作製プロセスを検討し、多層グラフェン横配線の基礎的な電気伝導特性を取得する
- ・グラフェン・トランジスタへの要求性能を見積る。素子作製プロセスを検討し、グラフェン・トランジスタの動作まで確認することを立案した。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

平成 21 年度に、加工に必要なグラフェン配線形成装置をグラフェン配線・デバイスグループに導入することに変更。これは全体計画の部分的な見直しであるが、これによって、デバイス G における試作実験が加速できた。

### § 3 研究実施体制

#### (1)「富士通株式会社」グループ

##### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
二瓶 瑞久	富士通株式会社	室長付	H19.10～
佐藤 信太郎	富士通株式会社	室長付	H19.10～
近藤 大雄	富士通株式会社	研究員	H19.10～
浅野 高治	富士通株式会社	研究員	H19.10～
佐藤 元伸	富士通株式会社	研究員	H20.6～

##### 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 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
高桑 雄二	東北大学	准教授	H19.10～H22.3
高見知秀	東北大学	産学官連携研究員	H19.10～H20.3
小川 修一	東北大学	産学官連携研究員	H20.6～H22.3
角 治樹	東北大学	大学院修士課程2年	H20.4～H22.3
加賀 利瑛	東北大学	大学院修士課程1年	H21.4～H22.3
穂積 英彬	東北大学	大学院修士課程1年	H21.4～H22.3
大友 悠大	東北大学	学部4年	H21.4～H22.3

##### 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 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
池永 英司	(財)高輝度光科学研究センター	研究員	H19.10～
西窪 明彦	(財)高輝度光科学研究センター	PD	H20.4～

##### ② 研究項目

放射光を用いたグラフェン電子状態分析

## § 4 研究実施内容及び成果

### 4.1 グラフェン横配線及びアクティブ配線の開発(「富士通株式会社」グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

##### (1-1)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た。その結果、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。更には、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1)。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。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。

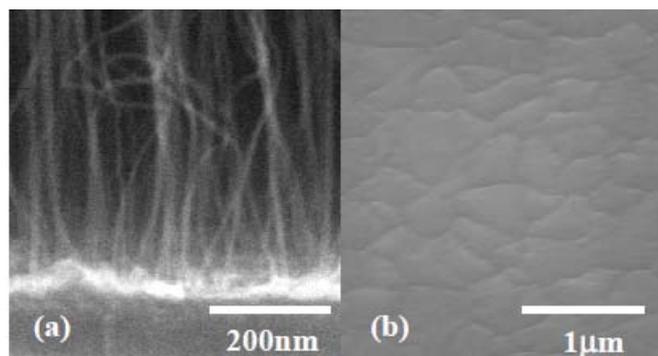


図1 熱CVD法によるFe触媒膜厚に依存したCNT/グラフェン成長制御。Fe触媒膜厚が(a)2.5nmの場合にはCNT成長となり、(b)100nmの場合には多層グラフェン成長となる。

触媒金属を用いる熱 CVD 法に関して、後述する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た。これは、CVD 中の熱履歴があるにも関わらず、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。

##### (1-2) グラフェン横配線技術の検討

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・フローを提案するために、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、市販の高配向熱分解黒鉛(Highly Oriented Pyrolytic Graphite:HOPG)から多層グラ

フェンの断片を剥がし、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 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(図2)。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せず、上層から数層(簡単なモデル計算から7層程度と推測)しかコンタクトしていないことが推定された。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は重要な検討課題となる。

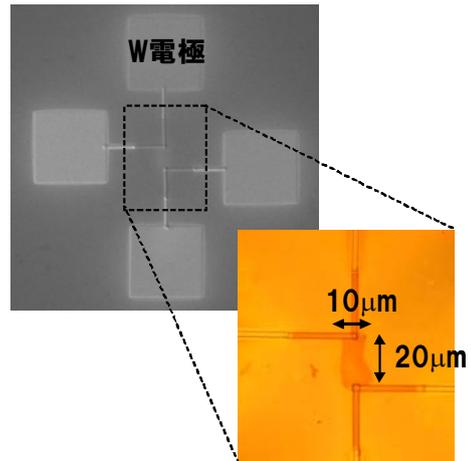


図2(a) 基板上に貼り付けたHOPG断片の4端子(ケルビン)抵抗評価パターン



図2(b) W電極を用いた抵抗評価パターンの断面模式図

後述するように、光電子制御プラズマCVDにより $\text{SiO}_2(350\text{ nm})/\text{Si}$ 基板へ多層グラフェン成長可能である。そこで、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、実際が多層配線で必要とされる数10 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。また、電気抵抗率は図4(b)に示すように、本成長条件での値は約 $5000\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ と大きいものの、膜厚依存はないことが示された。

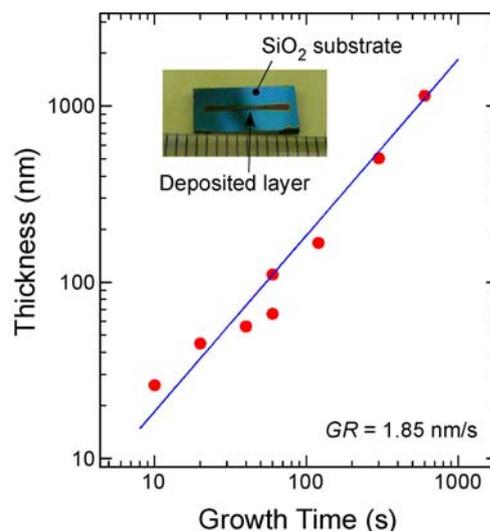


図3.  $\text{SiO}_2(350\text{ nm})/\text{Si}$ 基板での多層グラフェンCVD成長における膜厚と成長時間の関係

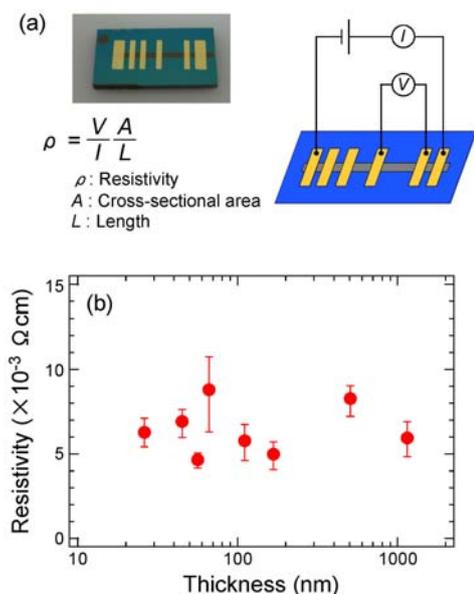


図 4. (a) Si(350 nm)/Si 基板に成長した多層グラフェンの 4 単針法による抵抗率測定の様式図。(b) 抵抗率の多層グラフェン膜厚依存

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べた。図 5 に SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板と Ta/TaN 積層膜に関する結果を示す。SiO<sub>2</sub>(350 nm)/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 SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板上より低い抵抗率(600 μΩcm: 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、SiO<sub>2</sub>(350 nm)/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。

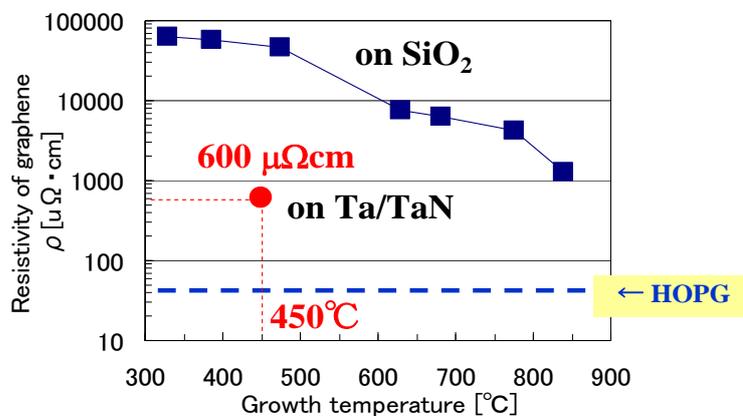


図 5. 多層グラフェン抵抗率の CVD 成長温度依存性。SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板と Ta/TaN 積層膜の比較

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(Ea 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。

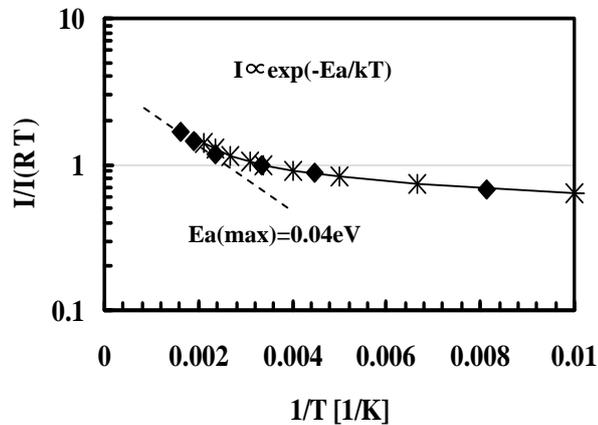


図 6. 電流値 (任意単位) の測定温度依存性、◆:CVD 作製多層グラフェン、\*:HOPG 剥離グラフェン

一方、グラフェン配線パターン形成に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。

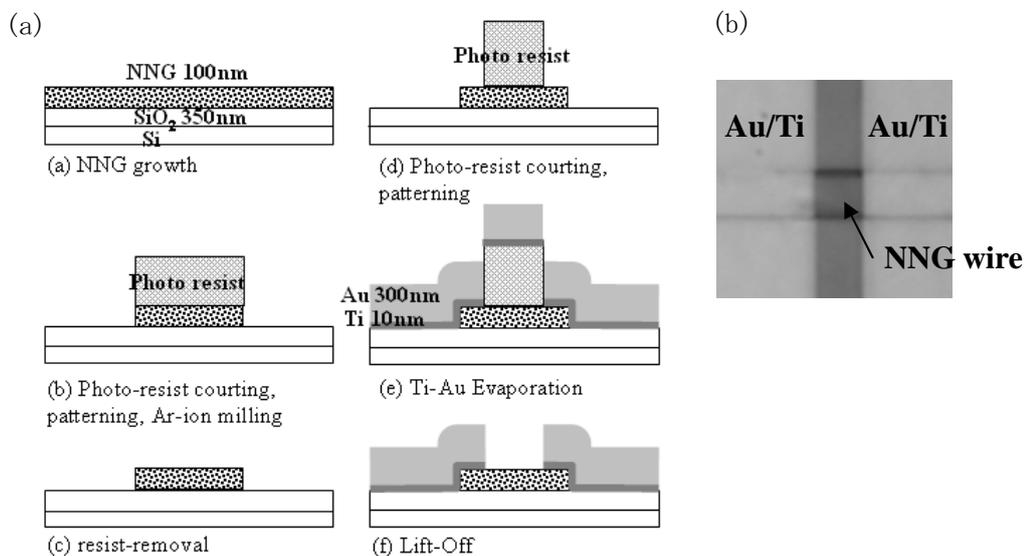


図 7. (a) 多層グラフェン配線パターン形成プロセスのフロー図、(b) 実際に形成した多層グラフェン(NNG: Networked Nano-Graphite)ワイヤと Au/Ti 電極

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) 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、フォトレジストのパターンを形成し、イオ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 $\mu\text{m}$  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。

ここで、グラフェン膜の電流耐性の評価結果について示す。電流密度耐性は配線の信頼性に係わり、配線抵抗とともに、次世代配線として要求される重要な性能項目のひとつである。熱 CVD 作製グラフェンについて、Fe 触媒金属上に熱 CVD で成長した多層グラフェン層(厚さ 7nm)を用いて配線長 1 $\mu\text{m}$ 、配線幅 2 $\mu\text{m}$  の配線パターンを形成し評価を行った。図 8(a)に多層グラフェン層の両端に Au /Ti 電極をコンタクトした評価パターンの表面 SEM 写真を示す。多層グラフェン層直下の Fe 触媒は酸処理により除去することによって、多層グラフェン層自身の特性を評価可能な構造を作製した。図 8(b)に規格化した配線抵抗の電流印加時間依存性を示す。電流ストレス条件は、室温にて  $10^7 \text{ A/cm}^2$  の電流密度である。100 時間を超えた通電において抵抗変化はほとんど見られなかった。このように、熱 CVD にて形成したグラフェン配線は  $10^7 \text{ A/cm}^2$  程度の電流密度に耐えることが示され、高電流密度耐性を必要とする次世代配線の要求仕様と同等な信頼性を確認できた(D. Kondo *et al.*, Applied Physics Express, Vol.3, 2010, pp. 025102)。

一方、光電子制御プラズマ CVD 作製グラフェンについて、NNG 層(厚さ 100nm)を用いて配線長 2 $\mu\text{m}$ 、配線幅 5 $\mu\text{m}$  の配線パターンを形成し評価を行った。図 8(c)に規格化した配線抵抗の電流印加時間依存性を示す。電流ストレス条件は、350 $^{\circ}\text{C}$ 設定(ジュール加熱によって 400 $^{\circ}\text{C}$ )にて  $5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  の電流密度である。NNG 膜の場合、抵抗が減少する様子が見られる。これは、アニール効果により、NNG ドメイン間の結合が修復し増加したためと推測している。今後、NNG 膜の抵抗率の低減のためには、ドメインの拡大に加えて、ドメイン間の結合を促進することもひとつの方法であることが示唆される結果である。

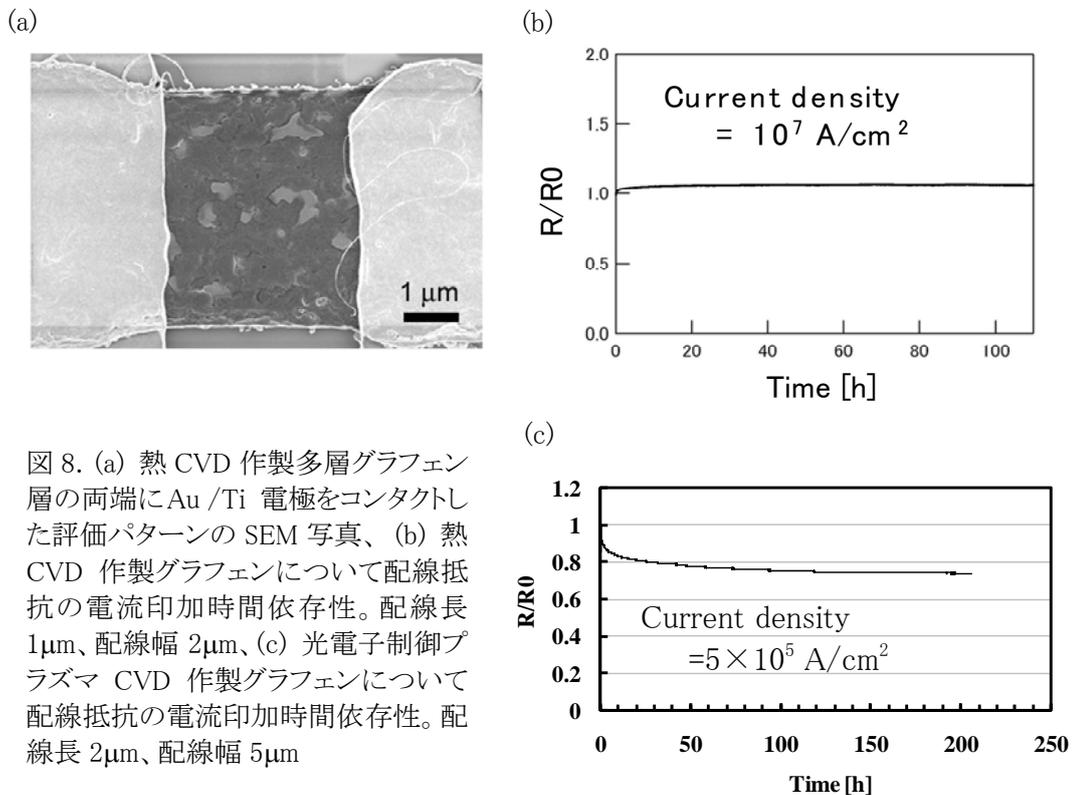


図 8. (a) 熱 CVD 作製多層グラフェン層の両端に Au /Ti 電極をコンタクトした評価パターンの SEM 写真、(b) 熱 CVD 作製グラフェンについて配線抵抗の電流印加時間依存性。配線長 1 $\mu\text{m}$ 、配線幅 2 $\mu\text{m}$ 、(c) 光電子制御プラズマ CVD 作製グラフェンについて配線抵抗の電流印加時間依存性。配線長 2 $\mu\text{m}$ 、配線幅 5 $\mu\text{m}$

(1-3)絶縁膜上トランジスタ技術の検討(カーボン・アクティブ配線)

今回、グラフェンを配線に用いて、さらにそれをアクティブ化するためのプロセス・デバイス開発を行った。特に、アクティブ化のために配線層へのグラフェン・チャンネルを形成するプロセスを検討した。図 9 に作製プロセスを示す。初めに、スパッタ法を用いてSi基板にCu触媒金属層(1000 nm)を堆積する(図 9(a))。次に、熱CVD法を用いてCu上にグラフェン層を成長する。従来、グラフェン成長には触媒として Fe、Ni などの遷移金属が用いられるが、最近では炭素固溶度の低い Cu を用いることによってモノレイヤーのグラフェンが高品質に成長可能であることが報告されている。熱 CVD には  $C_2H_4/Ar/H_2$  混合ガスを用い、成長温度  $860^{\circ}C$  の条件で行う(図 9(b))。次に、PMMA 等の樹脂を用いて Cu 上からグラフェンを剥離する(図 9(c))。一方で、CMOS が形成された Si 基板に層間絶縁膜  $SiO_2$  を堆積し、シリサイド電極上にコンタクトプラグを形成する。そして、第一層配線(M1)として多層グラフェン(NNG:Networked Nano-Graphite)配線を形成する。次に、フォトリソのパターンを形成し、イオンビームミリングにより配線パターンに加工する(図 9(d))。続いて、PMMA に固定したグラフェンを CMOS 基板上に転写する(図 9(e))。最後に、フォトリソのパターンを形成し、イオンビームミリングによりチャンネル・パターンに加工する(図 9(f))。

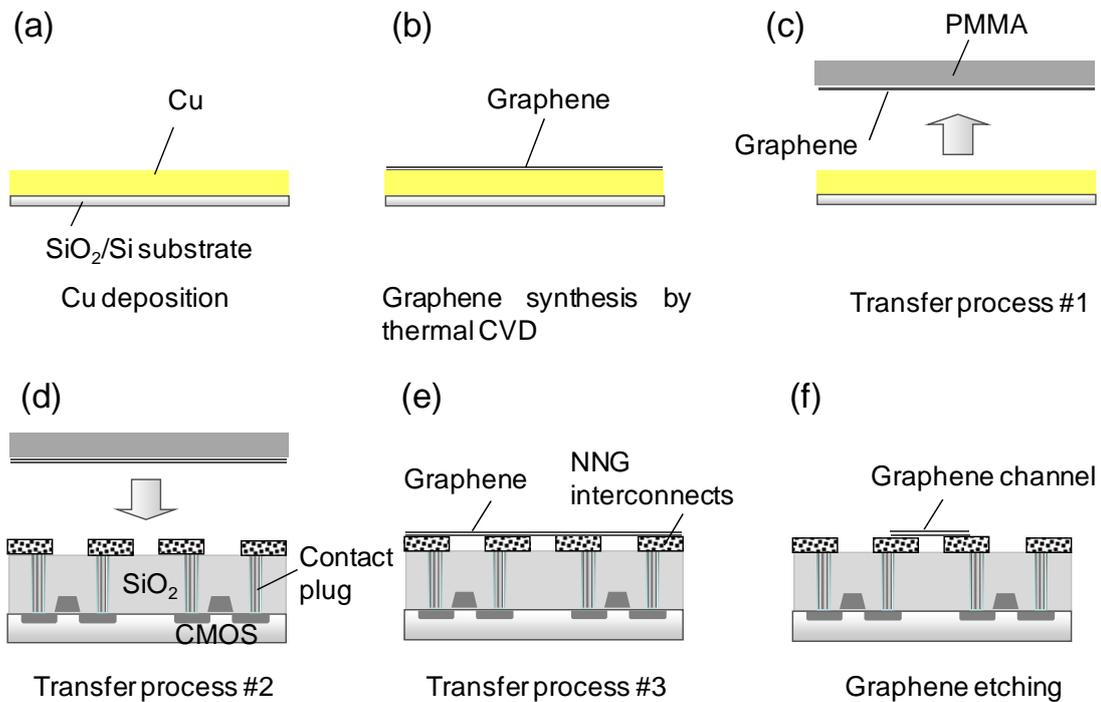


図 9. カーボン・アクティブ配線へ向けたグラフェン・チャンネル形成プロセスのフロー図

図 10 に配線層の層間絶縁膜( $SiO_2$ )上に多層グラフェン層を形成した CMOS 基板の断面 SEM 写真を示す。光電子制御プラズマ CVD を用いて絶縁膜上に多層グラフェンを形成した。熱 CVD のように数 100nm 以上の厚い触媒金属層を用いないため、LSI 配線にとって好ましい構造が煩雑なプロセス無しで実現できる。

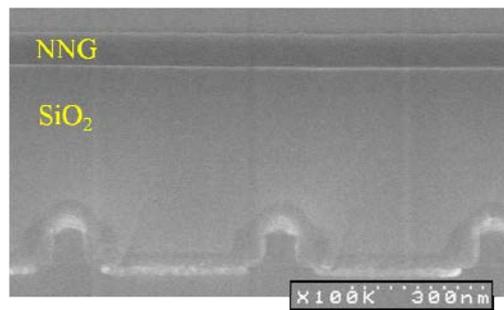


図 10. 層間絶縁膜上に NNG 配線層を形成した CMOS 基板の断面 SEM 写真

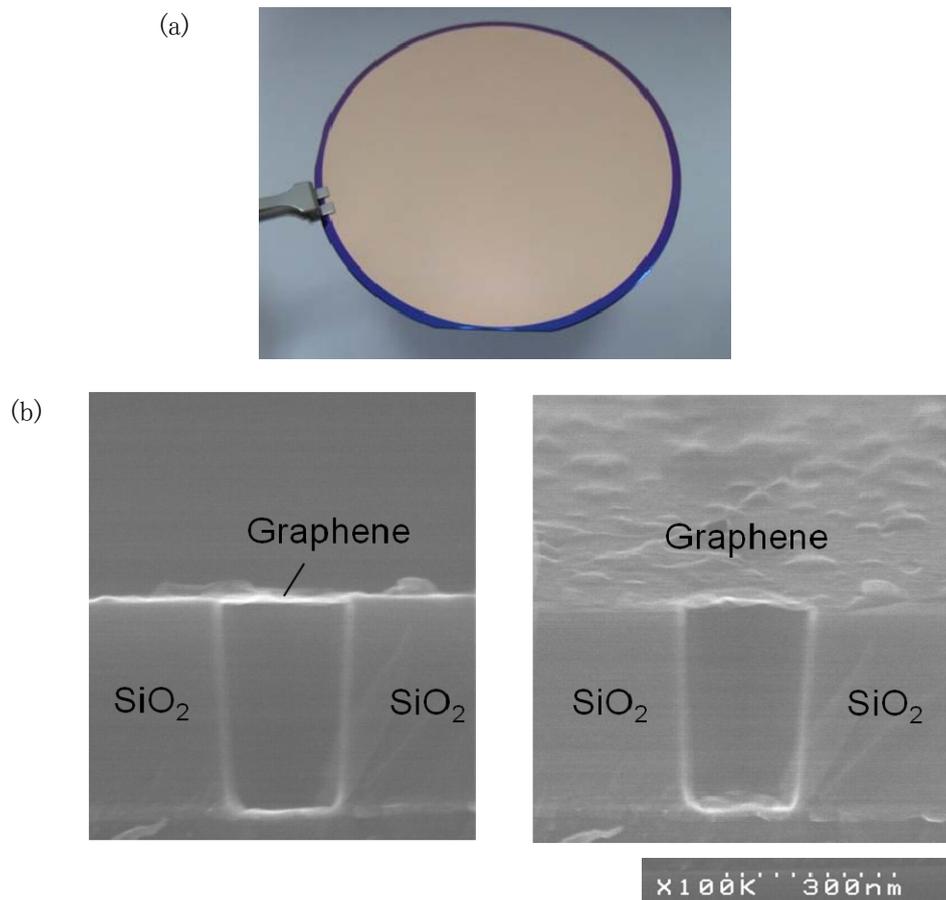


図 11. (a) 表面にグラフェンが形成された Cu 付 Si 基板の光学顕微鏡写真、(b) SiO<sub>2</sub> 膜パターン間に架橋するように転写されたグラフェン層の断面 SEM 写真

図 11(a)に表面にグラフェンが形成された Cu 付 Si 基板の光学顕微鏡写真を示す。Cu 触媒金属を用いることによって、3 インチ基板に面内均一性良くグラフェン層が成長可能である。図 11(b)に転写したグラフェン層の断面 SEM 写真を示す。試料構造の下地は NNG 膜ではなく、簡易的に SiO<sub>2</sub> 膜を用いた。SiO<sub>2</sub> 膜パターンを架橋するようにグラフェン層が転写形成されていることがわかる。このように、触媒金属を用いた熱 CVD 法を用いて成長したグラフェン層を配線層へ転写するプロセスに成功した。本研究で転写プロセスの確認まで進めることができたので、今後、実際の配線内へのトランジスタ作製・評価等のデバイス実

証を継続して行っていく。

転写したグラフェン層について電気伝導特性を調べるために、従来型のバックゲート・トランジスタを試作した。バックゲート酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) 厚を 300nm とした。図 12 にバックゲート電極によりトランジスタ動作させたドレイン電流-ゲート電圧 ( $I_d$ - $V_g$ ) 特性を示す。バックゲート酸化膜厚が厚く、またオーミックコンタクト条件も最適化されていないために相互コンダクタンス  $gm$  ( $\Delta I_d / \Delta V_g$ ) 値は十分ではないが、グラフェン特有の両極性を示すことがわかる。

以上のように、多層グラフェン (NNG) 配線と Cu 上グラフェンの転写を駆使した本プロセス・フローを用いることによって、異種材料を導入すること無く、配線層内にアクティブ素子を形成できる可能性が示された。

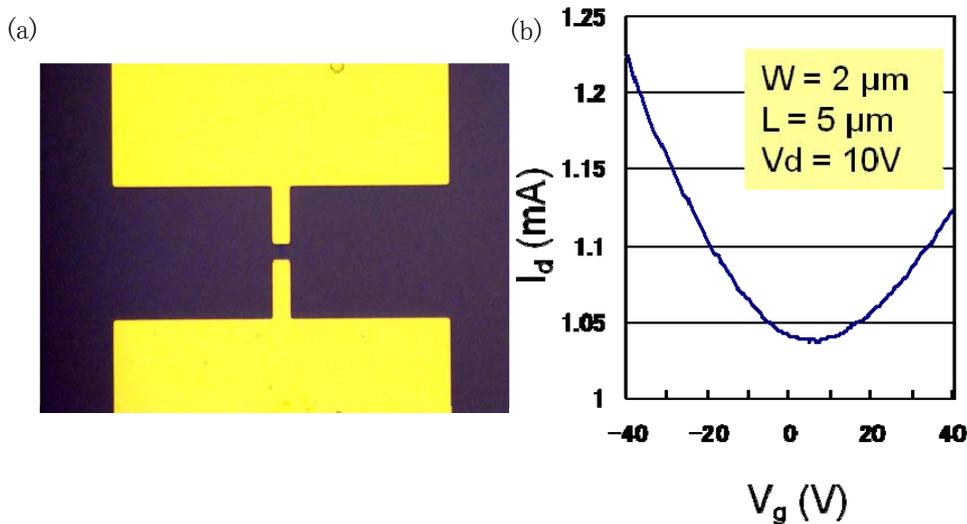


図 12. (a) Cu から転写したグラフェン・チャネル及びソース・ドレイン電極(Ti/Au)の光学顕微鏡写真。Si 基板をゲート電極としゲート酸化膜( $\text{SiO}_2$  300nm)を挟んだバックゲート構造である。(b) 今回作製したグラフェン FET のドレイン電流-ゲート電圧 ( $I_d$ - $V_g$ )特性

## (2)研究成果の今後期待される効果

CNT やグラフェンに代表されるナノカーボン材料は、従来の電子材料には無い特異的な特性をもつ。特に、バリスティック伝導が生じることにより銅よりも低抵抗となる(20nm 幅で CNT は Cu の 80%、グラフェンは 50%) 可能性があることから、低電圧動作LSI実現にむけて必須の配線材料になると考えられる。銅配線に必須の高抵抗なバリア層を必要としないため、さらなる微細化にも対応できるし、低コスト化にもつながる。今後は、低電圧動作LSIの配線技術として、CNT コンタクトプラグ、グラフェン横配線による低抵抗配線技術の開発を進展させ、低抵抗カーボン配線の性能及び有効性を実証する。また、CNT やグラフェンは、シリコンと比較して移動度 1000 倍、飽和速度 10 倍といった優れた特徴を持つため、消費電力 1/10~1/100 の実現へ向けた低電圧動作トランジスタのチャネル材料としての応用が期待できる。さらに、一方、高熱伝導、高機械強度のほか、フレキシブルな柔軟性など多くの優れた特徴を持つため、これらの特長を生かしたエレクトロニクスを構築できる。

4. 2 光電子制御プラズマ CVD によるグラフェン成長制御(「東北大学多元物質科学研究所」グループ)

(1)研究実施内容及び成果

(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目標として、「簡易型光電子制御プラズマ CVD 装置(一号機)」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 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、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(二号機)」の設計・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装置製作を行なった。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、そしてグラフェン膜堆積が可能となり、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った。

小サイズ基板 ( $3 \times 5 \text{ mm}^2$ ) 対応の簡易型光電子制御プラズマ CVD 装

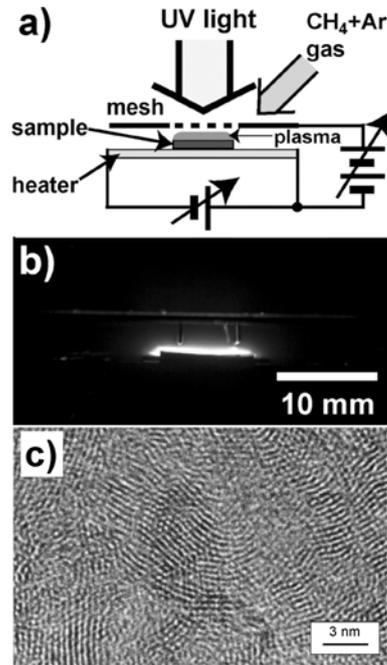


図 13 (a) 光電子制御プラズマ CVD の原理図, (b) 多層グラフェン成長中の光電子制御プラズマ写真, (c) 自然酸化膜付き Si 基板上に成長した多層グラフェンの SEM 写真

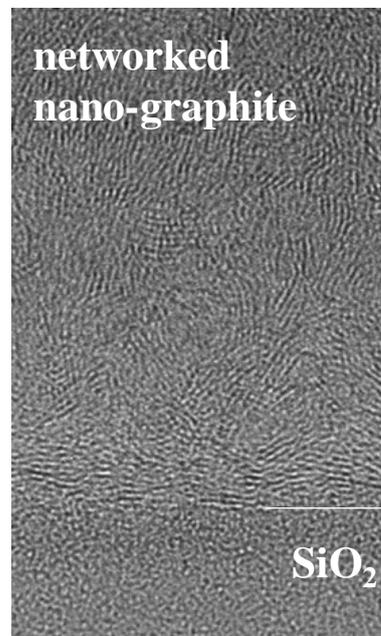


図 14.  $\text{SiO}_2(350 \text{ nm})/\text{Si}$  基板上に成長した多層グラフェン膜 (密接にネットワークしたナノ黒鉛粒子)

置(一号機)の模式図を図 13(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ので、図 13(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の空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 13(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(T. Takami *et al.*, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 7, 2009, pp. 882 - 890)。

#### (1-2) 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、SiO<sub>2</sub>(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 14 に示すように、SiO<sub>2</sub>(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、SiO<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub>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 CH<sub>4</sub> 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、CH<sub>4</sub> 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(H. Sumi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 49, 2010, pp. 076201)。

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 13(c)や図 14 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。

#### (1-3) 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インチ基板対応光電子制御プラズマ CVD 装置(二号機)を用いて、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 CH<sub>4</sub>、キャリアガスとし He、Ne、Ar、H<sub>2</sub>、基板として自然酸化膜付き Si、SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si、多層配線のバリアメタルである TaN と TiN 膜付き Si 及び SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板、そして、Pt や Au などの金属膜付き Si 基板について、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 15 に示すように、Si 基板表面に SiO<sub>2</sub> 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、SiO<sub>2</sub> 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を示している。

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、 $N_2$  や  $H_2$ 、そして、 $CH_4$  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。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、前述の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。

#### (1-4) 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  $C_2H_5OH$  を用いて行うことを検討した。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が期待できる。

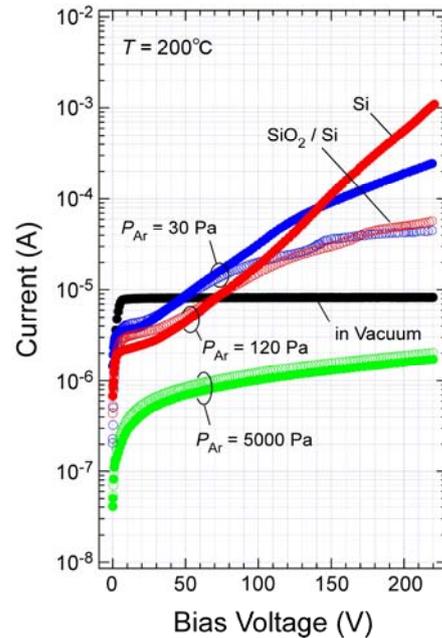


図 15. 自然酸化膜付き Si 基板と  $SiO_2$  (350 nm) / Si 基板での Ar プラズマ放電特性の基板バイアス電圧依存の比較

(1-5) SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 界面からの光電子放出の実験的検証

光電子制御プラズマ CVD に用いる Xe ランプからの紫外線 ( $h\nu = 7.2$  eV) を照射した SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板から光電子放出が観察され、図 16 に示すように基板バイアス電圧とともに急増し、約 10 V 以上では  $7.8 \mu\text{A}$  で飽和した(赤丸)。これに対して、SiO<sub>2</sub> 膜のない Si 基板においても同様の増加が観察され(青丸)、ただし、飽和電流が  $8.2 \mu\text{A}$  と約 5% 大きな値であった。このようにほぼ同じ飽和電流となっていることは、厚さが 350 nm の SiO<sub>2</sub> 膜に依らず、ほぼ同じ光電子電流を得られることは、基板と同様に SiO<sub>2</sub> 表面に光電子制御プラズマを生成できることを示している。

図 16 で観察された SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板から光電子放出を解明するため、電子エネルギー分析器 (OMICRON, EA-125) を用いて光電子の運動エネルギー分布 (光電子スペクトル) を測定した。比較のために測定した Si 基板からの光電子スペクトルでは図 17 に示すように(青丸)、低エネルギー側に急峻なカットオフ(真空準位に対応)と高エネルギー側に緩やかな立ち上がり(価電子帯上端に対応)が見られる。試料ホルダーの Ta 箔の光電子スペクトルからもとめたフェルミ準位に基づくと、Si 基板の仕事関数は 3.68 eV と求めた。これと比較して SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板から光電子スペクトルでは(赤丸)、低エネルギー側のカットオフは著しくシフトし、仕事関数が 4.49 eV と大きくなっているが、高エネルギー側の立ち上がり位置は Si 基板のものほぼ一致することが分かった。後者の一致は、SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 界面の Si 基板の価電子帯からの光電子励起が、SiO<sub>2</sub> 表面からの光電子放出の主要因であることを明瞭に示している。

さらに、SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板に紫外線 ( $h\nu = 7.2$  eV) を 16,000 秒間にわたって照射し続けても、光電子スペクトルの形状にはわずかな変化が見られるだけであり、高エネルギー立ち上がりと低エネルギーカットオフは共に実験誤差内で全く変化が見られなかった。この結果は SiO<sub>2</sub> 膜での光電子励起と放出にともなう帯電効果が無視できる程に小さいことを意味している。この結果は、SiO<sub>2</sub> 膜のエネルギーバンド・ギャップが  $\sim 9$  eV であるのに対して、励起光エネルギーが 7.2 eV とかなり小さいことにより説明できる。つまり、紫外線 ( $h\nu = 7.2$  eV) は SiO<sub>2</sub>(350 nm) 膜により吸収を受けることなく、ほとんどが SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 界面に到達して、Si の価電子帯からの光電子励

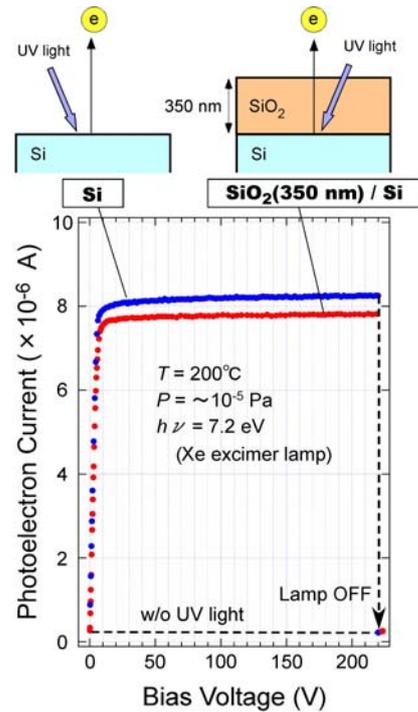


図 16. SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板からの光電子電流のバイアス電圧依存。Si 基板からのものを比較に示す。

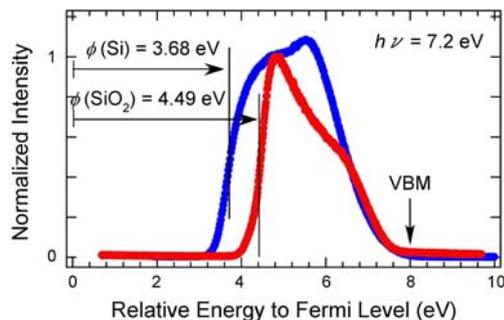


図 17. Xe エキシマランプからの紫外線 ( $h\nu = 7.2$  eV) を照射した SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板からの放出光電子のエネルギー分布。フェルミ準位からの相対値。Si 基板からのものを比較に示す。

起を引き起こすことが可能である。そして、Si と SiO<sub>2</sub> との界面での伝導帯下端の不連続は 3.4 eV なので、励起された光電子は SiO<sub>2</sub> 膜中に注入することが可能である。したがって、これらの光電子が SiO<sub>2</sub> 表面から脱出できるかどうかは、SiO<sub>2</sub> 膜中での光電子のエネルギー損失過程と表面での仕事関数により決定づけられる。

一般に固体中を運動する光電子は非弾性散乱によりエネルギーを損失する。そのため固体中をエネルギー損失なしで電子が進める距離は、非弾性散乱の平均自由行程で特徴づけられる。電子の運動エネルギーが約 50 eV 以下の領域では、非弾性散乱は電子-正孔対生成で支配され、金属の場合は極めて低運動エネルギーまで平均自由行程は電子-正孔対生成により限定される。これに対して SiO<sub>2</sub> 膜の場合、電子-正孔対生成は運動エネルギーがエネルギーバンド・ギャップの 9 eV 以上でなければ、原理的に電子-正孔対生成は起きない。つまり、光電子の平均自由行程はほぼ無限と見なせる。実際には格子振動励起や不純物散乱などにより有限の長さになってしまうが、SiO<sub>2</sub> 膜の厚さが 350 nm あっても光電子の平均自由行程は十分に長く非弾性散乱は無視できることが、図 16 の実験結果で光電子電流が SiO<sub>2</sub>(350 nm)膜の有無にかかわらずほぼ同じことから実験的に示された。

このように Xe ランプからの紫外線 ( $h\nu = 7.2$  eV) を照射した SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板から光電子放出は Si 基板からのものとほぼ同じであることを観察し、SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 界面で励起された光電子は SiO<sub>2</sub> 膜に減衰を殆ど受けることなく表面から脱出できることを実験的に明らかにした。この結果は SiO<sub>2</sub> 表面に光電子制御プラズマを生成できることを意味し、光電子制御プラズマ CVD を用いて触媒なしで SiO<sub>2</sub> 表面に多層グラフェン成長するために必要な最初の課題を解決した。

#### (2)研究成果の今後期待される効果

東北大学では独自に開発した光電子制御プラズマ CVD を用いて、金属触媒なしで高品質多層グラフェンを成長させることが可能である。実際に多層グラフェンが LSI 配線や透明電極に応用されることをふまえて、CNT コンタクトプラグ上や SiO<sub>2</sub>/Si 基板上へ低抵抗・高電流密度耐性の多層グラフェン成長を進展させる。そのためにグラフェンの高品質化によりキャリア移動度の向上を図るだけでなく、不純物ドーピングによるキャリア密度制御を行う。

### 4. 3 放射光を用いたグラフェン電子状態分析(「財団法人高輝度光科学研究センター」グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

##### (1-1) 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目指して、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。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 Oriented 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<sup>2</sup> 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 (Ef 端から 2~3eV 程度) の電子状態に  $\pi$  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。

具体的に図 18 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 18(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<sup>2</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>2</sup> 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 18(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質の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質の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、比較的良質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。

次に、主に Ar 希釈 CH<sub>4</sub> ガス使用条件下で自然酸化 Si 基板および SiO<sub>2</sub>(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高輝度硬 X 線光電子分光法 (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なグラフェンに起因する顕著な sp<sup>2</sup> 混成軌道成分強度と π-π\* 遷移成分が観測された。この

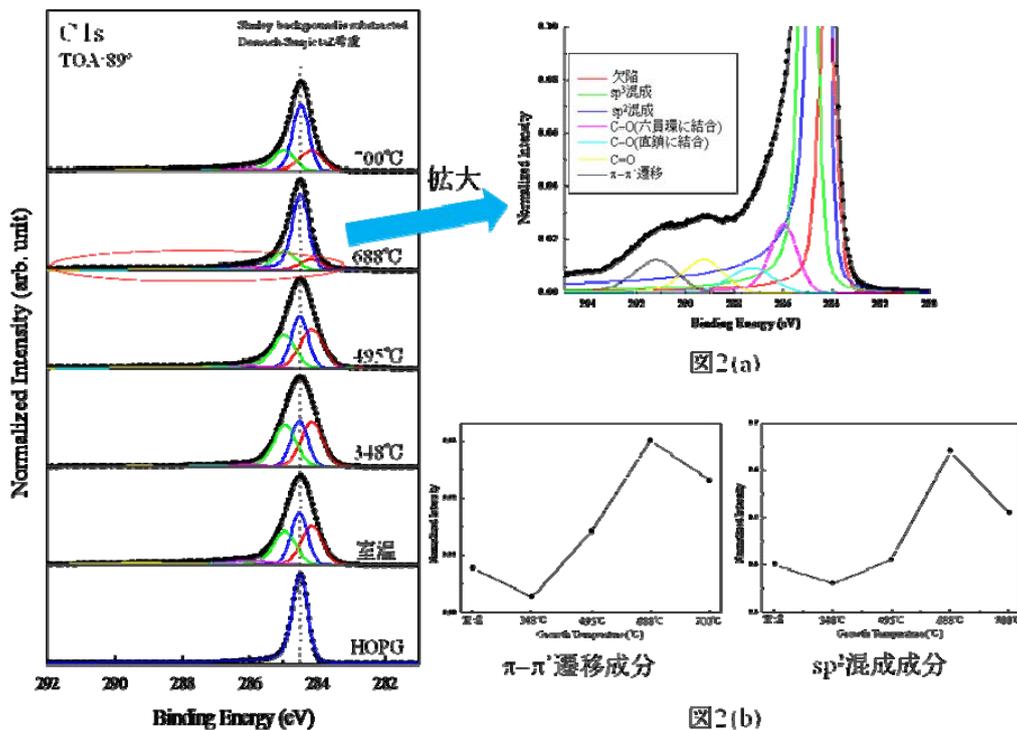


図 18 バルクを観測した炭素 C1s 内殻光電子スペクトル Take off Angle (TOA) =89° の成長温度依存結果、(a) 688°C で成長したスペクトルの拡大図、(b) π-π\* 遷移成分と sp<sup>2</sup> 混成成分強度の成長温度依存性

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19に典型例として、SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板上に667°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 sp<sup>2</sup> 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 sp<sup>2</sup> ガウス幅(584meV)よりも表面近傍の sp<sup>2</sup> 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<sup>3</sup>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<sup>3</sup>成分や欠陥成分の増加に伴ってsp<sup>2</sup>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<sup>3</sup>成分や欠陥成分の強度増加に伴ってsp<sup>2</sup>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<sup>3</sup>成分や欠陥成分の強度増加・減少傾向はなく、sp<sup>3</sup>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<sup>3</sup>成分や欠陥成分が均一に分布しているが、SiO<sub>2</sub>(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、SiO<sub>2</sub>(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。

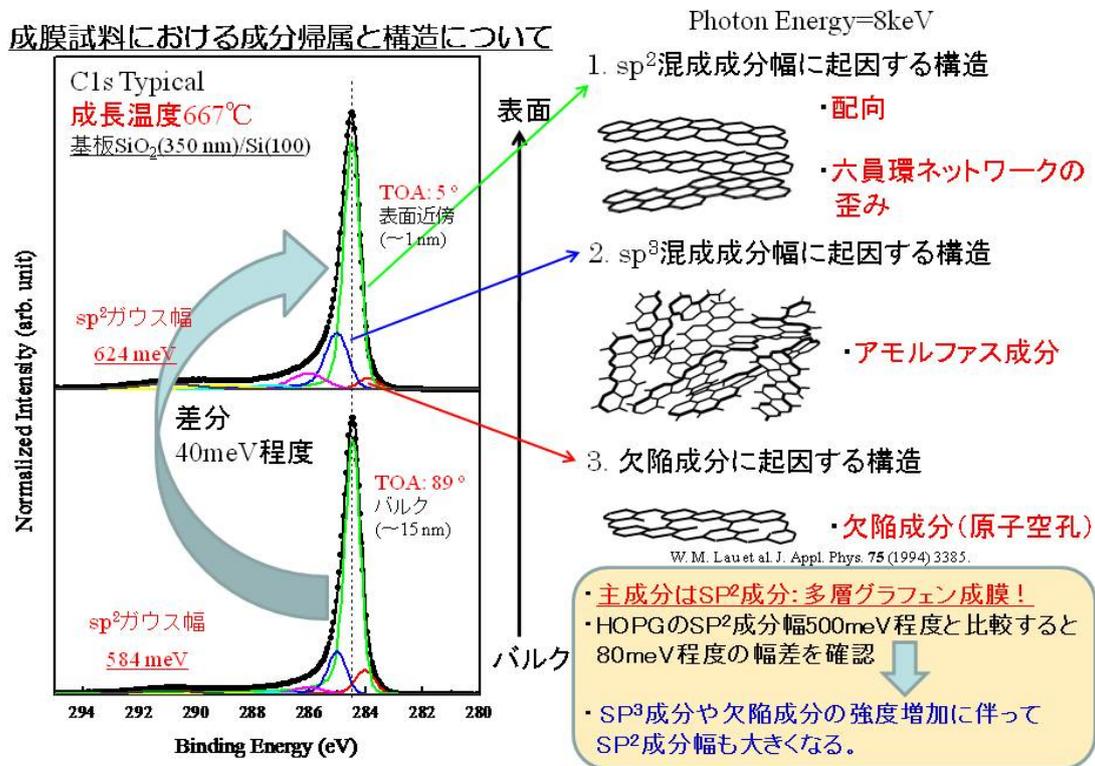


図19 688°Cで成長した炭素 C1s 内殻光電子スペクトルと帰属構造

(2)研究成果の今後期待される効果

今後も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化学電子状態の系統的な評価を行う。また深さ情報と併せてグラフェン結晶性を光電子回折により直接観測を行い、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ことを目指す。このような低抵抗・高電流密度を要する薄膜グラフェン成長の機構を深さ分析する基礎研究・技術はエレクトロニクス構築の発展に寄与できるものと期待される。

## §5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1件、国際(欧文)誌 3件)

1. 角治樹(東北大), 小川修一(東北大), 高見知秀(東北大), 西窪明彦(JASRI), 池永英司(JASRI), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、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巻、第7号、2009年、pp. 403 - 409.
2. T. Takami (Tohoku Univ.), S. Ogawa (Tohoku Univ.), H. Sumi (Tohoku Univ.), T. Kaga (Tohoku Univ.), A. Saikubo(JASRI), E. Ikenaga(JASRI), M. Sato(Fujitsu), M. Nihei(Fujitsu), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.): “Catalyst-free Growth of Networked Nanographite on Si and SiO<sub>2</sub> Substrates by Photoemission-assisted Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 7, 2009, pp. 882 - 890.
3. H. Sumi (Tohoku Univ.), S. Ogawa (Tohoku Univ.), M. Sato(Fujitsu), A. Saikubo(JASRI), E. Ikenaga(JASRI), M. Nihei(Fujitsu), Yuji Takakuwa (Tohoku Univ.): “Effect of Carrier Gas (Ar and He) on the Crystallographic Quality of Networked Nanographite Grown on Si Substrates by Photoemission-assisted Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 49, 2010, pp. 076201.
4. D. Kondo(Fujitsu), S. Sato(Fujitsu), K. Yagi(Fujitsu), N. Harada(Fujitsu), M. Sato(Fujitsu), M. Nihei(Fujitsu), N. Yokoyama(Fujitsu): “Low-Temperature Synthesis of Graphene and Fabrication of Top-Gated Field Effect Transistors without Using Transfer Processes”, Applied Physics Express, Vol.3, 2010, pp. 025102.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 二瓶瑞久(富士通)、書籍『グラフェンの機能と応用展望』第22章 LSI 技術への展開、(株)シーエムシー出版

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 5件、国際会議 4件)

1. M. Nihei (Fujitsu), “Multi-layer Graphene for Interconnect Applications”, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5), Nov. 9 ~ Nov. 13, Waseda Univ. (Tokyo)
2. 二瓶瑞久(富士通)、カーボン配線技術の現状と展望、Advanced Metallization Conference 2008, 18th Asian Session, Workshop, 2008年10月8日、東京大学(東京都文京区)
3. 二瓶瑞久(富士通)、CVD成長カーボンナノチューブ/グラフェンのLSI応用、電気学会「超集積化・環境CMOSデバイス調査専門委員会」・「化合物半導体電子デバイス調査専門委員会」合同委員会、2008年7月25日、早稲田大学(東京都新宿区)
4. 二瓶瑞久(富士通)、次世代エレクトロニクス応用へ向けたグラフェン材料の可能性、平成20年度飯綱・サイエンスサマー道場、2008年8月16日~18日、ホテルアルカディア(長野県長野市)

5. 高桑雄二(東北大), 光電子制御プラズマプロセスによる機能性材料創製, 東北大学多元研物質科学研究所 ハイブリットナノマテリアルシンポジウム, 2008年7月26日、東北大学(仙台市)
6. 小川修一(東北大), 角治樹(東北大), 高見知秀(東北大), 西窪明彦(JASRI), 池永英司(JASRI), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマによる LSI 配線用多層グラフェン合成プロセスの開発、2009年春季第55回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009年4月1日
7. 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD によるグラフェン成長技術、電子情報技術産業協会 ナノカーボンエレクトロニクス技術分科会、東北大学、2009年10月13日
8. M. Nihei (Fujitsu), M. Sato (Fujitsu), D. Kondo (Fujitsu), S. Sato (Fujitsu), S. Ogawa (Tohoku Univ.), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.), E. Ikenaga(JASRI), Y. Awano(Fujitsu), “Multi-layer graphene grown by low temperature CVD for advanced carbon-based interconnects”, Materials Research Society (MRS) 2009 Spring Meeting, April 13-17, 2009.
9. M. Nihei (Fujitsu), M. Sato (Fujitsu), D. Kondo (Fujitsu), S. Sato (Fujitsu), S. Ogawa (Tohoku Univ.), E. Ikenaga(JASRI), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.), “Electrical Properties of CVD-grown Multi-layer Graphene for Carbon-based Interconnects”, 22nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 16-19, 2009, Sheraton Sapporo, Hokkaido, Japan.

② 口頭発表 (国内会議 20 件、国際会議 1 件)

1. 小川修一(東北大), 高見知秀(東北大), 角治樹(東北大), 西窪明彦(JASRI), 池永英司(JASRI), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大), 光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン形成, 2008年秋季 第69回応用物理学学会学術講演会, 2008年9月2日-5日、中部大学(愛知県春日井市)
2. 角治樹(東北大), 小川修一(東北大), 高見知秀(東北大), 西窪明彦(JASRI), 池永英司(JASRI), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大), 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, 第28回表面科学学術講演会, 2008年11月13日-15日、早稲田大学(東京都新宿区)
3. 角治樹(東北大), 小川修一(東北大), 高見知秀(東北大), 西窪明彦(JASRI), 池永英司(JASRI), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大), CVD 多層グラフェン膜の成長温度依存の解析, 第63回応用物理学会東北支部学術講演会, 2008年12月4日-5日、東北大学(宮城県仙台市)
4. 角治樹(東北大), 小川修一(東北大), 西窪明彦(JASRI), 池永英司(JASRI), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大), 光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長(I): キャリアガス(Ar, He)の効果, 2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月30日-4月2日、筑波大学(茨城県つくば市)
5. 加賀利瑛(東北大), 小川修一(東北大), 角治樹(東北大), 穂積英彬(東北大), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大), 光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長(I): TaN 表面での I-V 特性, 2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月30日-4月2日、筑波大学(茨城県つくば市)
6. 西窪明彦(JASRI), 池永英司(JASRI), 小川修一(東北大), 高見知秀(東北大), 角治樹(東北大), 高桑雄二(東北大), 二瓶瑞久(富士通), 硬X線光電子分光法による多層グラフェンの電子状態評価, 2008年秋季 第69回応用物理学学会学術講演会, 2008年9月2日-5日、中部大学(愛知県春日井市)
7. 加賀利瑛(東北大), 小川修一(東北大), 穂積英彬(東北大), 角治樹(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長(3): SiO<sub>2</sub>/Si 基板からの電子放出, 2009年秋季 第70回応用物理学学会学術講演会、富山大学、2009年9月11日

8. 小川修一(東北大), 角治樹(東北大), 西窪明彦, 池永英司, 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長(4): SiO<sub>2</sub>(350nm)/Si 基板、2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009 年 9 月 11 日
9. 佐藤元伸(富士通), 小川修一(東北大), 加賀利瑛(東北大), 角治樹(東北大), 池永英司, 高桑雄二(東北大), 二瓶瑞久(富士通)、光電子制御プラズマ CVD により成長した多層グラフェンの抵抗率、2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009 年 9 月 8 日
10. 近藤大雄(富士通), 八木克典(富士通), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 佐藤信太郎(富士通)、熱 CVD 法による多層グラフェン成長とその電気特性、2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009 年 9 月 8 日
11. H. Sumi (Tohoku Univ.), S. Ogawa (Tohoku Univ.), A. Saikubo (JASRI), E. Ikenaga (JASRI), M. Nihei (Fujitsu), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.), Effect of Carrier Gas (Ar and He) on the Crystallographic Quality of Multi-layer Graphene Grown on Si by Photoemission-assisted Plasma CVD, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, Sendai Kokusai Hotel, October 7, 2009
12. 大友悠大(東北大), 加賀利瑛(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> ガスにおける光電子制御プラズマの放電特性、第 50 回真空に関する連合講演会、学習院大学、2009 年 11 月 4 日
13. 加賀利瑛(東北大), 大友悠大(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ放電特性の Ar ガス圧力依存、第 50 回真空に関する連合講演会、学習院大学、2009 年 11 月 4 日
14. 小川修一(東北大), 角治樹(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による SiO<sub>2</sub> 基板への多層グラフェン成長、第 50 回真空に関する連合講演会、学習院大学、2009 年 11 月 6 日
15. 加賀利瑛(東北大), 大友悠大(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板での光電子制御プラズマ生成機構、第 64 回応用物理学会東北支部学術講演会、日本大学工学部、2009 年 12 月 3 日
16. 角治樹(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、多層グラフェン CVD 成長の Ar 希釈 CH<sub>4</sub> 濃度依存、第 64 回応用物理学会東北支部学術講演会、日本大学工学部、2009 年 12 月 4 日
17. 加賀利瑛(東北大), 大友悠大(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板への多層グラフェン成長、第 27 回プラズマプロセッシング研究会、横浜開港記念館、2010 年 2 月 3 日
18. 加賀利瑛(東北大), 大友悠大(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長(8):Ar プラズマ放電特性と発光分光観察、2010 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2010 年 3 月 17 日
19. 大友悠大(東北大), 加賀利瑛(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長(9):H<sub>2</sub> プラズマ放電特性と発光分光観察、2010 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2010 年 3 月 17 日
20. 角治樹(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長(5):Ar 希釈 CH<sub>4</sub> 濃度依存、2010 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2010 年 3 月 19 日

21. 小川修一(東北大)、角治樹(東北大)、佐藤元伸(富士通)、二瓶瑞久(富士通)、高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長(6):結晶性の基板バイアス電圧依存、2010 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2010 年 3 月 19 日

③ ポスター発表 (国内会議 11 件、国際会議 6 件)

1. M. Sato (Fujitsu), M. Nihei (Fujitsu), D. Kondo (Fujitsu), S. Sato (Fujitsu), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.), E. Ikenaga(JASRI), “Electron Backscatter Diffraction Pattern Measurements of Grain-size of Multi-layer Graphene grown by Low Temperature CVD for future LSI Graphene interconnects”, 2008 MRS Fall Meeting, December 1 - 5, Boston, MA
2. 小川修一(東北大)、高見知秀(東北大)、角治樹(東北大)、西窪明彦(JASRI)、池永英司(JASRI)、二瓶瑞久(富士通)、高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による LSI 用カーボン配線の開発、東北大学多元研物質科学研究所 ハイブリットナノマテリアルシンポジウム、2008 年 7 月 26 日、東北大学(宮城県仙台市)
3. 小川修一(東北大)、高見知秀(東北大)、角治樹(東北大)、西窪明彦(JASRI)、池永英司(JASRI)、二瓶瑞久(富士通)、高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェンの触媒なし成長、平成 20 年度飯綱・サイエンスサマー道場、2008 年 8 月 16 日～18 日、ホテルアルカディア(長野県長野市)
4. 小川修一(東北大)、高見知秀(東北大)、角治樹(東北大)、西窪明彦(JASRI)、池永英司(JASRI)、二瓶瑞久(富士通)、高桑雄二(東北大)、多層グラフェンのバルク敏感 XPS による解析、2008 年度 実用表面分析講演会、2008 年 10 月 14 日～15 日
5. S. Ogawa (Tohoku Univ.), T. Takami (Tohoku Univ.), H. Sumi (Tohoku Univ.), A. Saikubo (JASRI), E. Ikenaga(JASRI), M. Nihei (Fujitsu), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.), “Multi-Layer Graphene Grown by Photoemission-Controlled Plasma CVD”, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5), Nov. 9 ~ Nov. 13, Waseda Univ. (Tokyo)
6. 角治樹(東北大)、小川修一(東北大)、高見知秀(東北大)、西窪明彦(JASRI)、池永英司(JASRI)、二瓶瑞久(富士通)、高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長の温度依存、第 8 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、2008 年 12 月 11 日、東北大学(宮城県仙台市)
7. 小川修一(東北大)、角治樹(東北大)、高見知秀(東北大)、西窪明彦(JASRI)、池永英司(JASRI)、二瓶瑞久(富士通)、高桑雄二(東北大)、硬 X 線 XPS による多層グラフェン成長温度依存の解明、第 22 回放射光科学会年会放射光科学合同シンポジウム、2009 年 1 月 10 日～12 日、東京大学(東京都文京区)
8. 西窪明彦(JASRI)、池永英司(JASRI)、小川修一(東北大)、角治樹(東北大)、高見知秀(東北大)、高桑雄二(東北大)、二瓶瑞久(富士通)、硬 X 線光電子分光法による光電子制御プラズマ CVD 成長した多層グラフェンの電子状態評価、平成 20 年度飯綱・サイエンスサマー道場、2008 年 8 月 16 日～18 日、ホテルアルカディア(長野県長野市)
9. T. Kaga (Tohoku Univ.), S. Ogawa (Tohoku Univ.), H. Hozumi (Tohoku Univ.), H. Sumi (Tohoku Univ.), M. Sato (Fujitsu), M. Nihei (Fujitsu), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.), “Generation Mechanism of Photoemission-assisted Plasma on SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si Substrate”, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, Sendai Kokusai Hotel, October 8, 2009
10. S. Ogawa (Tohoku Univ.), H. Sumi (Tohoku Univ.), A. Saikubo (JASRI), E. Ikenaga (JASRI), M. Sato (Fujitsu), M. Nihei (Fujitsu), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.), “Raman Spectroscopy, TEM and Bulk-sensitive XPS Study of Multi-layer Graphene Grown on SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si”, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, Sendai Kokusai Hotel, October 8, 2009

11. S. Ogawa (Tohoku Univ.), H. Sumi (Tohoku Univ.), A. Saikubo (Tohoku Univ.), E. Ikenaga (Tohoku Univ.), M. Sato (Fujitsu), M. Nihei (Fujitsu), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.), “Characterization of Crystal Structure and Chemical Bonding Configuration of Multi-layer Graphene Grown on SiO<sub>2</sub> Substrate”, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09, Maui, December 8, 2009.
12. 大友悠大(東北大), 加賀利瑛(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、2原子分子と希ガス原子の光電子制御プラズマ生成機構の比較、第9回多元物質科学研究所研究発表会、東北大学、2009年12月10日
13. 加賀利瑛(東北大), 大友悠大(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ生成過程の基板表面への依存、第9回多元物質科学研究所研究発表会、東北大学、2009年12月10日
14. 小川修一(東北大)、加賀利瑛(東北大)、穂積英彬(東北大)、佐藤元伸(富士通)、二瓶瑞久(富士通)、高桑雄二(東北大)、3インチ TaN/SiO<sub>2</sub>(350 nm)/Si 基板での光電子制御プラズマ CVD プロセス、第27回プラズマプロセッシング研究会、横浜開港記念館、2010年2月1日
15. H. Sumi (Tohoku Univ.), S. Ogawa (Tohoku Univ.), M. Sato (Fujitsu), M. Nihei (Fujitsu), Y. Takakuwa (Tohoku Univ.), “Ar-diluted CH<sub>4</sub> concentration dependence of the crystallinity of multilayer graphene grown by photoemission-assisted plasma-enhanced CVD”, 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Meijo University, March 8, 2010
16. 加賀利瑛(東北大), 大友悠大(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ発生における Si 表面の SiO<sub>2</sub> 膜の役割、平成 21 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会、東北大学、2010年3月11日
17. 加賀利瑛(東北大), 大友悠大(東北大), 小川修一(東北大), 佐藤元伸(富士通), 二瓶瑞久(富士通), 高桑雄二(東北大)、光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長(7):SiO<sub>2</sub>/SiとSi基板での光電子制御プラズマ生成機構の比較、2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2010年3月19日

#### (4)知財出願

- ①国内出願 (2件)

#### (5)受賞・報道等

- ①マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 日経 BP ウェブサイト Tech-On! に記事掲載(2010/5/11)。「【IITC プレビュー】富士通、触媒不要のグラフェン形成技術を LSI 配線に応用」

#### (6)成果展開事例

##### ①実用化に向けての展開

- 内閣府「最先端研究開発支援プログラム」事業に採択され、現在実施中。課題名「グリーン・ナノエレクトロニクスのコア技術開発」 中心研究者名:横山直樹(富士通研究所)(H22~25)

## § 6 研究期間中の主な活動（ワークショップ・シンポジウム等）

年月日	名称	場所	参加人数	概要
20. 1. 30	多元物質科学 研究所講演会	東北 大学	20 人	「LSI 用 3 次元カーボン・アクティブ配線の開発」の背景と方針（二瓶瑞久）、多層グラフェンを配線として用いるとき必要とされる電気伝導機構の理解（NTT：影島博之）、そして、グラフェンの物理的特性制御で必要とされる層数制御と評価（NTT：日比野浩樹）について議論を深めた。

## § 7 結び

本研究の目標は、微細LSI配線材料として銅配線に代わる次世代グラフェン材料の可能性を明らかにすることであり、第一の成果として、多層グラフェン・パターン形成技術を確立することができた。触媒金属を用いずに絶縁膜上へ形成する CVD 法は画期的な技術であり、今後、カーボン材料をデバイスへ応用していく上での基盤技術になるものと考えている。また、第二の成果として、従来の銅配線に対する優位性を示す上で基本となる抵抗値を示すことができた。LSI 応用にとって十分な値では無いが、透明電極など他の応用への展開が視野に入るレベルまで到達できた。広い分野へ向けてこれらの成果を情報発信し、応用展開していきたい。一方、今回、カーボン・アクティブ配線の可能性を十分に示すことができなかったが、次期プロジェクトにおいて、本研究の成果を活かして実現していく考えである。

初めて研究代表者としてのプロジェクト運営を行なったが、チーム全体の研究遂行については、東北大学、JASRI/SPRING-8 との密接な連携によって、個別グループごとの成果ではなく、チーム全体としてオリジナルな成果を出すことができた。また、研究費については、社内事務処理担当者からの多大なるバックアップがあり、問題なく管理することができた。また、若手研究者の育成等、自らの勉強も含めて大変貴重な経験となった。

最後に、渡辺研究総括を初めアドバイザーの先生方、そして JST 松村氏、遠藤氏には多大なるご指導を頂きましてありがとうございました。この場をお借りして感謝申し上げます。