



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월28일
(11) 등록번호 10-2209666
(24) 등록일자 2021년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 29/16 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/324 (2017.01)
H01L 21/67 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 29/1606 (2013.01)
C23C 16/45536 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0108838
(22) 출원일자 2018년09월12일
심사청구일자 2018년09월12일
(65) 공개번호 10-2019-0033010
(43) 공개일자 2019년03월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-180049 2017년09월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160059466 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
도쿄엘렉트론가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5초메 3반 1고
(72) 발명자
이후쿠, 료타
일본 407-0192 야마나시켄 니라사키시 호사카쵸
미쯔자와 650 도쿄 엘렉트론 테크놀로지 솔루션즈
가부시키키가이샤 내
마츠모토, 다카시
일본 407-0192 야마나시켄 니라사키시 호사카쵸
미쯔자와 650 도쿄 엘렉트론 테크놀로지 솔루션즈
가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 김성환, 성재동

전체 청구항 수 : 총 8 항

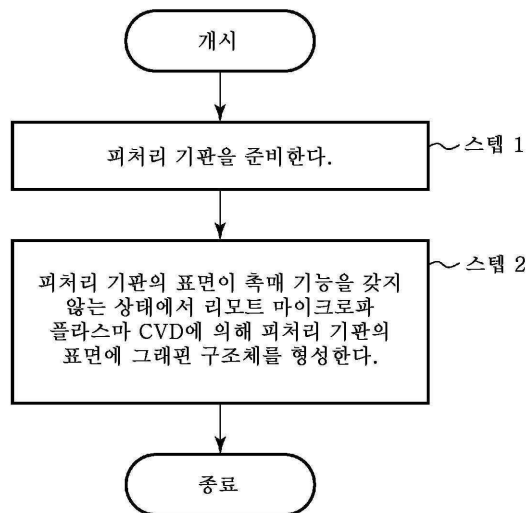
심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 그래핀 구조체의 형성 방법 및 형성 장치

(57) 요약

본 발명은, 촉매 금속층의 형성 및 그 활성화 처리를 거치지 않고, 그래핀 구조체를 형성할 수 있는 방법을 제공한다. 그래핀 구조체를 형성하는 그래핀 구조체의 형성 방법은, 피처리 기판을 준비하는 공정과, 피처리 기판의 표면이 촉매 기능을 갖지 않는 상태에서, 성막 원료 가스로서 탄소 함유 가스를 사용한 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 피처리 기판의 표면에 그래핀 구조체를 형성하는 공정을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/02115 (2013.01)

H01L 21/02274 (2013.01)

H01L 21/324 (2013.01)

H01L 21/67017 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140093939 A*

JP2013100205 A*

KR1020120012271 A*

KR1020110101676 A*

JP2005097113 A*

KR1020140041480 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 구조체를 형성하는 그래핀 구조체의 형성 방법이며,

표면이 절연체, 반도체, 또는 금속을 포함하는 피처리 기판을 준비하는 공정과,

상기 피처리 기판의 표면이 촉매 기능을 갖지 않는 상태에서, 성막 원료 가스로서 탄소 함유 가스를 사용한 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 상기 피처리 기판의 표면에 그래핀 구조체를 형성하는 공정을 포함하고,

상기 그래핀 구조체를 형성하는 공정은, 피처리 기판의 표면이 절연체 또는 반도체인 경우에는 압력을 1.33 내지 667Pa의 범위로 하여 행해지고, 피처리 기판의 표면이 금속인 경우에는 압력을 1.33 내지 400Pa의 범위로 하여 행해지고,

상기 그래핀 구조체를 형성하는 공정은, 마이크로파 플라즈마가 생성되는 플라즈마 생성 영역으로부터 이격된 영역에 피처리 기판을 배치하고, 플라즈마 생성 영역으로부터 상기 피처리 기판까지의 소정 위치에 상기 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스를 공급해서 해리시켜, 상기 피처리 기판에 상기 해리된 탄소 함유 가스를 공급하는,

그래핀 구조체의 형성 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

그래핀 구조체를 형성하는 공정은, 피처리 기판의 온도를 350 내지 1000℃, 마이크로파 파워를 100 내지 5000W, 시간을 1 내지 200min의 범위로 해서 행하여지는, 그래핀 구조체의 형성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 그래핀 구조체는, 상기 피처리 기판에 평행하게 형성된 그래핀만, 또는 상기 그래핀 및 카본 나노월에 의해 구성되는, 그래핀 구조체의 형성 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 그래핀 구조체를 형성하는 공정은, 상기 피처리 기판을 수용하는 처리 용기와, 상기 처리 용기 내에서 상기 피처리 기판을 수평으로 적재하는 적재대와, 상기 피처리 기판을 가열하는 가열 기구와, 상기 처리 용기의 천장벽을 구성하는 유전체 재료로 이루어지는 마이크로파 투과관을 개재해서 상기 처리 용기 상에 배치된, 슬롯을 포함하는 평면 슬롯 안테나와, 마이크로파를 상기 슬롯 및 상기 마이크로파 투과관을 통해서 상기 처리 용기 내에 도입하는 마이크로파 도입 기구와, 상기 처리 용기 내에 성막 원료인 탄소 함유 가스를 포함하는 가스를 공급하는 가스 공급 기구와, 상기 처리 용기 내를 배기하는 배기 기구를 포함하는 처리 장치에 의해 행하여지는, 그래핀 구조체의 형성 방법.

청구항 14

제1항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 그래핀 구조체를 형성하는 공정은, 상기 피처리 기판을 수용하는 처리 용기와, 상기 처리 용기 내에서 상기 피처리 기판을 수평으로 적재하는 적재대와, 상기 피처리 기판을 가열하는 가열 기구와, 상기 처리 용기 상에 설치된 마이크로파 도입 장치와, 상기 처리 용기 내에 성막 원료인 탄소 함유 가스를 포함하는 가스를 공급하는 가스 공급 기구와, 상기 처리 용기 내를 배기하는 배기 기구를 포함하고, 상기 마이크로파 도입 장치는, 마이크로파를 발생시키는 마이크로파 발생부와, 상기 마이크로파 발생부로부터 분배된 마이크로파가 급전되어, 마이크로파를 상기 처리 용기 내에 방사하는 복수의 마이크로파 방사 기구를 포함하고, 상기 마이크로파 방사 기구는, 임피던스 정합을 행하는 튜너와, 급전된 마이크로파를 방사하는 슬롯을 포함하는 평면 슬롯 안테나와, 상기 평면 슬롯 안테나의 바로 아래에 인접해서 설치되고, 상기 처리 용기의 천장벽에 끼워지는 유전체 재료로 이루어지는 마이크로파 투과관을 포함하는 처리 장치에 의해 행하여지는, 그래핀 구조체의 형성 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 가스 공급 기구는, 상기 처리 용기의 천장벽의 바로 아래 영역에 플라스마 생성 가스인 회가스를 공급함과 함께, 상기 천장벽으로부터 상기 적재대 상의 피처리 기판까지의 사이의 소정 위치에 상기 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스를 공급하는, 그래핀 구조체의 형성 방법.

청구항 16

그래핀 구조체를 형성하는 그래핀 구조체의 형성 장치이며,

표면이 절연체, 반도체 또는 금속을 포함하는 피처리 기판을 수용하는 처리 용기와,

상기 처리 용기 내에서 상기 피처리 기판을 수평으로 적재하는 적재대와,

상기 피처리 기판을 가열하는 가열 기구와,

상기 처리 용기의 천장벽을 구성하는 유전체 재료로 이루어지는 마이크로파 투과관을 개재해서 상기 처리 용기 상에 배치된, 슬롯을 포함하는 평면 슬롯 안테나와,

마이크로파를 상기 슬롯 및 상기 마이크로파 투과관을 통해서 상기 처리 용기 내에 도입하는 마이크로파 도입 기구와,

상기 처리 용기 내에 성막 원료인 탄소 함유 가스를 포함하는 가스를 공급하는 가스 공급 기구와,
 상기 처리 용기 내를 배기하는 배기 기구와,
 상기 가열 기구, 상기 마이크로파 도입 기구, 상기 가스 공급 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는 제어부
 를 포함하고,

상기 제어부는, 제1항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항의 그래핀 구조체의 형성 방법이 행해지도록 상기 가열 기구, 상기 마이크로파 도입 기구, 상기 가스 공급 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는 그래핀 구조체의 형성 장치.

청구항 17

그래핀 구조체를 형성하는 그래핀 구조체의 형성 장치이며,
 표면이 절연체, 반도체 또는 금속을 포함하는 피처리 기판을 수용하는 처리 용기와,
 상기 처리 용기 내에서 상기 피처리 기판을 수평으로 적재하는 적재대와,
 상기 피처리 기판을 가열하는 가열 기구와,
 상기 처리 용기 상에 설치된 마이크로파 도입 장치와,
 상기 처리 용기 내에 성막 원료인 탄소 함유 가스를 포함하는 가스를 공급하는 가스 공급 기구와,
 상기 처리 용기 내를 배기하는 배기 기구와,
 상기 가열 기구, 상기 마이크로파 도입 장치, 상기 가스 공급 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는 제어부
 를 포함하고,
 상기 마이크로파 도입 장치는,
 마이크로파를 발생시키는 마이크로파 발생부와,
 상기 마이크로파 발생부로부터 분배된 마이크로파가 급전되어, 마이크로파를 상기 처리 용기 내에 방사하는 복수의 마이크로파 방사 기구를 포함하고,
 상기 마이크로파 방사 기구는, 임피던스 정합을 행하는 튜너와, 급전된 마이크로파를 방사하는 슬롯을 포함하는 평면 슬롯 안테나와, 상기 평면 슬롯 안테나의 바로 아래에 인접해서 설치되고, 상기 처리 용기의 천장벽에 끼워지는 유전체 재료로 이루어지는 마이크로파 투과판을 포함하고,
 상기 제어부는, 제1항, 제6항 및 제7항 중 어느 한 항의 그래핀 구조체의 형성 방법이 행해지도록 상기 가열 기구, 상기 마이크로파 도입 장치, 상기 가스 공급 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는 그래핀 구조체의 형성 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 구조체의 형성 방법 및 형성 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀은, 1 내지 수십, 수백 원자층 정도의 그래파이트의 박막이 기판 상에 형성된 것이며, 그래핀 구조체로서는, 기판에 평행하게 형성된 통상의 그래핀 외에, 수 층의 그래핀 시트가 기판에 대하여 각도를 갖고 전형적으로는 수직으로 성장한 카본 나노월(이하, CNW라고도 표기함)이 알려져 있다.

[0003] 그래핀은, 탄소 원자의 공유 결합(sp² 결합)에 의해 육원환 구조의 집합체로서 구성된 것이며, 이동도가 200000cm²/Vs 이상으로 실리콘(Si)의 100배 이상, 전류 밀도가 10⁹A/cm²로 Cu의 1000배 이상이라는 특이한 전자 특성을 나타낸다.

[0004] 이러한 특성에 의해 그래핀은, 배선, 전계 효과 트랜지스터(FET) 채널, 배리어막 등, CNW는 그 구조 특성으로부터

터, 연료 전지, 전계 전자 방출원, 또는 센서 등, 다양한 디바이스 재료로서 주목받고 있다.

[0005] 그래핀의 형성 방법으로서, 피처리체 상에 촉매 금속층을 형성하고, 촉매 금속층의 활성화 처리를 행한 후, CVD에 의해 그래핀을 형성하는 것이 제안되어 있으며, 실시 형태에는 CVD의 예로서 마이크로파 플라즈마를 사용한 CVD가 기재되어 있다(특허문헌 1, 2).

[0006] 또한, 카본 나노월의 형성 방법으로서, 평행 평판형 용량 결합 플라즈마(CCP)에 의해 플라즈마 분위기를 형성하고, 수소 라디칼을 플라즈마 분위기 중에 주입하여, 기관의 표면에 카본 나노월을 형성하는 것이 제안되어 있다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2013-100205호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2014-231455호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2005-97113호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 특허문헌 1, 2에서는, 하지가 촉매 금속층에 한정되고, 또한 촉매 금속층의 활성화 처리가 필요하기 때문에 공정이 번잡하다.

[0009] 또한, 특허문헌 3에서는, 플라즈마 중 또는 전자 온도가 높은 영역에서 카본 나노월의 성장 반응이 발생하기 때문에, 고에너지의 이온이 대미지를 부여하고, 활성화도가 높은 탄소 라디칼에 의해 다핵 발생하여, 결정성 향상이 어렵다.

[0010] 따라서, 본 발명은 촉매 금속층의 형성 및 그 활성화 처리를 거치지 않고, 그래핀 구조체를 형성할 수 있는 방법 및 장치를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 고에너지의 이온에 의한 대미지가 적어 결정성이 양호한, 카본 나노월을 포함하는 그래핀 구조체를 형성할 수 있는 방법 및 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 제1 관점은, 그래핀 구조체를 형성하는 그래핀 구조체의 형성 방법이며, 피처리 기관을 준비하는 공정과, 상기 피처리 기관의 표면이 촉매 기능을 갖지 않는 상태에서, 성막 원료 가스로서 탄소 함유 가스를 사용한 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 상기 피처리 기관의 표면에 그래핀 구조체를 형성하는 공정을 갖는 그래핀 구조체의 형성 방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 제2 관점은, 그래핀 구조체를 형성하는 그래핀 구조체의 형성 방법이며, 피처리 기관을 준비하는 공정과, 성막 원료 가스로서 탄소 함유 가스를 사용한 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 상기 피처리 기관의 표면에 카본 나노월을 포함하는 그래핀 구조체를 형성하는 공정을 갖는 그래핀 구조체의 형성 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 제3 관점은, 그래핀 구조체를 형성하는 그래핀 구조체의 형성 장치이며, 피처리 기관을 수용하는 처리 용기와, 상기 처리 용기 내에서 상기 피처리 기관을 수평으로 적재하는 적재대와, 상기 피처리 기관을 가열하는 가열 기구와, 상기 처리 용기의 천장벽을 구성하는 유전체 재료로 이루어지는 마이크로파 투과관을 개재해서 상기 처리 용기 상에 배치된, 슬롯을 갖는 평면 슬롯 안테나와, 마이크로파를 상기 슬롯 및 상기 마이크로파 투과관을 통해서 상기 처리 용기 내에 도입하는 마이크로파 도입 기구와, 상기 처리 용기 내에 성막 원료인 탄소 함유 가스를 포함하는 가스를 공급하는 가스 공급 기구와, 상기 처리 용기 내를 배기하는 배기 기구와, 상기 가열 기구, 상기 마이크로파 도입 기구, 상기 가스 공급 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는 제어부를 갖고, 상기 제어부는, 상기 제1 관점 또는 제2 관점의 그래핀 구조체의 형성 방법이 행해지도록 상기 가열 기구, 상기

마이크로파 도입 기구, 상기 가스 공급 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는 그래핀 구조체의 형성 장치를 제공한다.

[0015] 본 발명의 제4 관점은, 그래핀 구조체를 형성하는 그래핀 구조체의 형성 장치이며, 피처리 기관을 수용하는 처리 용기와, 상기 처리 용기 내에서 상기 피처리 기관을 수평으로 적재하는 적재대와, 상기 피처리 기관을 가열하는 가열 기구와, 상기 처리 용기 상에 설치된 마이크로파 도입 장치와, 상기 처리 용기 내에 성막 원료인 탄소 함유 가스를 포함하는 가스를 공급하는 가스 공급 기구와, 상기 처리 용기 내를 배기하는 배기 기구와, 상기 가열 기구, 상기 마이크로파 도입 장치, 상기 가스 공급 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는 제어부를 구비하고, 상기 마이크로파 도입 장치는, 마이크로파를 발생시키는 마이크로파 발생부와, 상기 마이크로파 발생부로부터 분배된 마이크로파가 급전되어, 마이크로파를 상기 처리 용기 내에 방사하는 복수의 마이크로파 방사 기구를 갖고, 상기 마이크로파 방사 기구는, 임피던스 정합을 행하는 튜너와, 급전된 마이크로파를 방사하는 슬롯을 갖는 평면 슬롯 안테나와, 상기 평면 슬롯 안테나의 바로 아래에 인접해서 설치되고, 상기 처리 용기의 천장벽에 끼워지는 유전체 재료로 이루어지는 마이크로파 투과판을 갖고, 상기 제어부는, 상기 제1 관점 또는 제2 관점의 그래핀 구조체의 형성 방법이 행해지도록 상기 가열 기구, 상기 마이크로파 도입 장치, 상기 가스 공급 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는 그래핀 구조체의 형성 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 제1 관점에 의하면, 피처리 기관의 표면이 촉매 기능을 갖지 않는 상태에서, 성막 원료 가스로서 탄소 함유 가스를 사용한 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 피처리 기관의 표면에 그래핀 구조체를 형성하므로, 촉매 금속층의 형성 및 그 활성화 처리를 거치지 않고, 그래핀 구조체를 형성할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 제2 관점에 의하면, 성막 원료 가스로서 탄소 함유 가스를 사용한 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 상기 피처리 기관의 표면에 카본 나노월을 포함하는 그래핀 구조체를 형성하므로, 고에너지의 이온에 의한 대미지가 적어 결정성이 양호한, 카본 나노월을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 제1 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 2는 제1 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법에 사용하는 피처리 기관의 구조의 구체예를 도시하는 단면도이다.
- 도 3은 제1 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법에 의해 피처리 기관 상에 그래핀 구조체를 형성한 상태를 도시하는 단면도이다.
- 도 4는 제2 실시 형태에 관한 그래핀 구조체의 형성 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 5는 제2 실시 형태에 관한 그래핀 구조체의 형성 방법에 의해 피처리 기관 상에 CNW를 포함하는 그래핀 구조체를 형성한 상태를 도시하는 단면도이다.
- 도 6은 본 발명의 제1 및 제2 실시 형태에 관한 그래핀 구조체의 형성 방법의 실시예에 적합한 처리 장치의 제1 예를 나타내는 단면도이다.
- 도 7은 본 발명의 제1 및 제2 실시 형태에 관한 그래핀 구조체의 형성 방법의 실시예에 적합한 처리 장치의 제2 예를 나타내는 단면도이다.
- 도 8은 도 7의 처리 장치에서의 마이크로파 도입 장치의 구성을 도시하는 구성도이다.
- 도 9는 도 7의 처리 장치에서의 마이크로파 방사 기구를 모식적으로 도시하는 단면도이다.
- 도 10은 도 7의 처리 장치에서의 처리 용기의 천장 벽부를 모식적으로 도시하는 저면도이다.
- 도 11은 실시예 1에서 형성한 그래핀 구조체를 나타내는 SEM 사진이다.
- 도 12는 실시예 1에서 형성한 그래핀 구조체의 라만 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 13은 실시예 2에서 형성한 그래핀 구조체를 나타내는 SEM 사진이다.
- 도 14는 실시예 3에서 형성한 그래핀 구조체를 나타내는 TEM 사진이다.

- 도 15는 실시예 3에서 형성한 그래핀 구조체를 나타내는 TEM 사진이다.
- 도 16은 실시예 4에서 조건 1에서 처리한 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 17은 실시예 4에서 조건 2에서 처리한 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 18은 실시예 5에서 형성한 그래핀 구조체를 나타내는 SEM 사진이다.
- 도 19는 실시예 6에서 형성한 그래핀 구조체를 나타내는 SEM 사진이다.
- 도 20은 실시예 7에서의, 압력을 변화시킨 경우에 성장하는 그래핀 구조체의 구조를 나타내는 SEM 사진이다.
- 도 21은 실시예 8에서의, 온도를 변화시켜 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 처리를 행했을 때의 라만 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 22는 실시예 9에서 형성한 그래핀 구조체를 나타내는 SEM 사진이다.
- 도 23은 실시예 9에서 형성한 그래핀 구조체의 라만 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시 형태에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0020] <그래핀 구조체의 형성 방법의 실시 형태>
- [0021] (제1 실시 형태)
- [0022] 우선, 그래핀 구조체의 형성 방법의 제1 실시 형태에 대해서 설명한다.
- [0023] 상술한 특허문헌 1, 2에서는, 결정성이 양호한 그래핀을, 최대한 낮은 온도에서 효율적으로 성장시키기 위해서, 하지로서 Ni 등의 그래핀의 성장을 촉진하는 촉매가 되는 촉매 금속막을 형성하고, 촉매 금속층을, 환원성 가스인 H₂ 가스와 질소 함유 가스인 N₂ 가스의 플라즈마에 의해 활성화한 후, 그래핀을 플라즈마 CVD에 의해 성장시키고 있다. 즉, 특허 문헌 1, 2에서는, 금속 촉매층에 의한 촉매 반응을 이용해서 성막 원료 가스(전구체)를 해리함으로써 그래핀을 성장시키고 있다.
- [0024] 이에 반해, 본 발명자들이 검토한 결과, 처리 용기 내에 마이크로파를 도입해서 마이크로파 전계에 의해 플라즈마를 생성하고, 그 플라즈마 생성 영역으로부터 이격된 위치에 존재하는 피처리 기판에 플라즈마 생성 영역으로부터 확산한 플라즈마(리모트 마이크로파 플라즈마)를 작용시켜, 비교적 저온에서 성막 원료 가스(전구체)인 탄소 함유 가스를 그래핀의 성장에 적합한 상태로 해리시킬 수 있어, 종래 필요하다고 여겨졌던, 활성화 처리된 금속 촉매층을 사용하지 않고, 결정성이 양호한 그래핀 구조체를 형성할 수 있음을 알아내었다.
- [0025] 특허 문헌 1, 2에는, 그래핀을 형성할 때의 플라즈마 CVD로서 마이크로파 플라즈마를 사용하는 것이 기재되어 있지만, 플라즈마 CVD의 방법에 의하지 않고, 금속 촉매층의 촉매 작용에 의한 성막 원료 가스(전구체)의 해리가 필수적이라고 생각되었던 것에 반해, 본 실시 형태는, 특허 문헌 1, 2와 같은 활성화된 금속 촉매에 의한 촉매 반응과는 전혀 원리가 상이한, 리모트 마이크로파 플라즈마에 의한 성막 원료 가스(전구체)의 해리에 의해, 촉매 기능을 갖지 않는 기판 상에 비교적 저온에서 결정성이 양호한 그래핀 구조체를 형성할 수 있다는 새로운 지견에 기초하는 것이다.
- [0026] 본 실시 형태의 그래핀 구조체의 형성 방법은, 도 1에 도시한 바와 같이, 피처리 기판을 준비하는 공정(스텝 1)과, 피처리 기판의 표면이 촉매 기능을 갖지 않는 상태에서 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 피처리 기판의 표면에 그래핀 구조체를 형성하는 공정(스텝 2)을 갖는다.
- [0027] 스텝 1에서의 피처리 기판으로서는, 그래핀 구조체가 형성되는 표면이, 스텝 2의 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 시에 촉매 기능을 갖지 않으면 되고, 그 표면은 반도체여도 절연체여도 된다. 또한, 피처리 기판의 표면이 금속이어도, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 공정 전에 활성화 처리를 행하지 않아, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 공정 시에 피처리 기판 표면이 촉매 기능을 갖고 있지 않으면 된다.
- [0028] 도 2에 피처리 기판의 구체예를 나타낸다. 피처리 기판(300)으로서는 전형적으로는 반도체 웨이퍼를 들 수 있고, 도 2의 (a)에 도시하는 바와 같이, 실리콘과 같은 반도체로 형성된 반도체 기체(301)만으로 구성된 것, 도 2의 (b)에 도시하는 바와 같이, 실리콘 등의 반도체 기체(301) 상에 SiO₂막과 같은 절연막(302)이 형성된 것,

도 2의 (c)에 도시하는 바와 같이, 실리콘 등의 반도체 기체(301) 상에 SiO₂막과 같은 절연막(302) 및 TaN막이나 Ta막, TiN막 등의 배리어막(303)을 개재해서 Cu막과 같은 금속막(304)이 형성된 것이 예시된다. 금속에 따라서는 배리어막(303)을 생략해도 된다. 또한, 배리어막(303)을 적층막(예를 들어 Ta/TaN)으로 해도 된다.

[0029] 스텝 2에서의 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의한 그래핀 구조체를 형성하는 데 있어서는, 피처리 기판을 처리 용기 내에 수용하고, 처리 용기 내에 마이크로파를 도입해서 마이크로파 플라즈마를 생성하고, 플라즈마 생성 영역으로부터 이격된 위치에 배치된 피처리 기판(300)에 플라즈마를 확산시켜, 플라즈마 중에서 해리된 성막 원료 가스로서의 탄소 함유 가스에 의해, 도 3에 도시한 바와 같이, 피처리 기판(300) 상에 그래핀 구조체(310)를 성장시킨다.

[0030] 바람직하게는, 처리 용기 내에 마이크로파를 도입함과 함께 희가스로 이루어지는 플라즈마 생성 가스를 도입하여, 마이크로파 플라즈마를 생성하고, 성막 원료 가스로서의 탄소 함유 가스를 플라즈마에 의해 해리시켜 플라즈마 생성 영역으로부터 이격된 피처리 기판(300)에 공급하여, 피처리 기판(300) 상에 그래핀 구조체(310)를 성장시킨다.

[0031] 희가스로서는, Ar, He, Ne, Kr, Xe 등을 사용할 수 있는데, 이들 중에서는 플라즈마를 안정적으로 생성할 수 있는 Ar이 바람직하다.

[0032] 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스로서는, 예를 들어 에틸렌(C₂H₄), 메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈), 프로필렌(C₃H₆), 아세틸렌(C₂H₂), 메탄올(CH₃OH), 에탄올(C₂H₅OH) 등을 사용할 수 있다. 또한, 탄소 함유 가스와 함께, 수소 함유 가스, 예를 들어 H₂ 가스를 도입해도 된다. H₂ 가스와 같은 수소 함유 가스에 의해, 그래핀 구조체(310)의 품질을 향상시킬 수 있다.

[0033] 성막 원료 가스는, 필요하다고 여겨지는 해리도에 따라, 플라즈마 생성 영역과 피처리 기판 근방 영역의 사이의 소정의 위치에 도입할 수 있다. 즉, 플라즈마 생성 영역에서는 고에너지의 플라즈마에 의해 해리도가 높아지고, 피처리 기판의 근방 영역에서는 플라즈마 생성 영역으로부터 확산된 저전자 온도의 플라즈마에 의해, 플라즈마 생성 영역보다도 해리도가 낮아지므로, 성막 원료 가스의 도입 위치에 따라 성막 원료 가스의 해리도를 조절할 수 있다.

[0034] 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의하면, 피처리 기판은, 마이크로파 플라즈마 생성 영역으로부터 이격된 영역에 배치되어 있고, 피처리 기판에는, 플라즈마 생성 영역으로부터 확산된 플라즈마가 공급되기 때문에, 피처리 기판 상에서는 저전자 온도의 플라즈마가 되어 저대미지이며, 또한 마이크로파에 의해 라디칼 주체의 고밀도 플라즈마가 된다. 이러한 플라즈마에 의해, 피처리 기판 표면에서 탄소 함유 가스를 반응시킬 수 있어, 종래 필요하다고 여겨졌던, 활성화 처리된 금속 촉매층을 사용하지 않고, 결정성이 양호한 그래핀 구조체(310)를 형성할 수 있다.

[0035] 그래핀 구조체로서는, 기판에 평행하게 형성된 통상의 그래핀만이어도 되고, 그래핀 외에도 기판에 대하여 각도를 갖고 성장한 CNW를 포함하고 있어도 된다.

[0036] 이때의 프로세스 조건으로서, 피처리 기판의 온도가 350 내지 1000℃, 보다 바람직하게는 400 내지 800℃, 마이크로파 파워가 100 내지 5000W인 것이 바람직하다. 또한, 처리 용기 내의 압력은, 피처리 기판의 표면이 절연체 및 반도체인 경우에는, 1.33 내지 667Pa(0.01 내지 5Torr), 피처리 기판의 표면이 금속인 경우에는, 1.33 내지 400Pa(0.01 내지 3Torr)인 것이 바람직하다. 이 압력 범위는, 특허 문헌 1, 2보다도 낮은 압력이며, 활성화 처리된 촉매 금속층을 형성하지 않고 그래핀 구조체를 형성하기 위해서는, 저압 쪽이 유리하다. 또한, 시간은 1 내지 200min의 범위가 바람직하다.

[0037] 플라즈마 생성 가스로서 사용하는 희가스, 탄소 함유 가스, 수소 함유 가스의 유량은, 가스의 종류나 사용하는 장치에 따라서 적절히 설정된다.

[0038] 또한, 스텝 2의 리모트 마이크로파 CVD에 의한 그래핀 구조체의 생성에 앞서, 피처리 기판 표면의 청정화를 목적으로 한 표면 처리를 행해도 된다. 표면 처리로서는, 피처리 기판을 300 내지 600℃로 가열하면서, 예를 들어 H₂ 가스 또는 Ar 가스+H₂ 가스를 공급하는 처리를 들 수 있다. 이때 플라즈마를 생성해도 된다. 이 표면 처리는, 어디까지나 표면의 청정화를 목적으로 하는 것이며, 피처리 기판의 표면이 반도체 및 절연체인 경우뿐만 아니라, 금속일 경우도 가능하다.

[0039] (제2 실시 형태)

- [0040] 이어서, 그래핀 구조체의 형성 방법의 제2 실시 형태에 대해서 설명한다.
- [0041] 본 실시 형태에서는, 제1 실시 형태와 마찬가지로 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해, CNW를 포함하는 그래핀 구조체를 형성한다.
- [0042] 특허문헌 1, 2에는, 활성화 처리한 금속 촉매층 상에 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 그래핀을 형성하는 것이 기재되어 있지만, CNW가 형성되는 것은 개시되어 있지 않다. 한편, 상기 특허문헌 3에서는, 평행 평판형 용량 결합 플라즈마(CCP)에 의해 플라즈마 분위기를 형성하고, 수소 라디칼을 플라즈마 분위기 중에 주입해서 기판의 표면에 CNW를 형성하고 있지만, 플라즈마 중 또는 전자 온도가 높은 영역에서 CNW의 성장 반응이 발생하기 때문에, 고에너지의 이온이 대미지를 부여하여, 결정성이 나빠진다.
- [0043] 이에 반해, 본 발명자들은, 제1 실시 형태와 같이, 금속 촉매층+활성화 처리 없이 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 그래핀 구조체를 형성하는 실험을 행하는 과정에서, 소정의 저압 조건에서, 기판에 평행한 그래핀과, 기판에 대하여 각도를 갖고 성장하는 CNW 양쪽이 형성된다는 것을 알아내었다. 또한, 저압 조건이라면, 종래와 같이, 촉매 금속층을 설치하여, 활성화 처리를 행한 경우에도 CNW가 성장한다는 것을 알아내었다.
- [0044] 본 실시 형태의 그래핀 구조체의 형성 방법은, 도 4에 도시한 바와 같이, 피처리 기판을 준비하는 공정(스텝 11)과, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 피처리 기판의 표면에 CNW를 포함하는 그래핀 구조체를 형성하는 공정(스텝 12)을 갖는다.
- [0045] 스텝 11에서의 피처리 기판으로서는, 그래핀 구조체가 형성되는 표면은 임의이며, 표면은 반도체여도 절연체여도, 금속이어도 된다. 피처리 기판의 구체예로서는, 상술한 도 2에 도시하는 것을 들 수 있다.
- [0046] 스텝 12에서의 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의한 CNW를 포함하는 그래핀 구조체를 형성하는 데 있어서는, 피처리 기판을 처리 용기 내에 수용하고, 처리 용기 내에 마이크로파를 도입해서 마이크로파 플라즈마를 생성하고, 플라즈마 생성 영역으로부터 이격된 위치에 배치된 피처리 기판에 플라즈마를 확산시켜, 도 5에 도시한 바와 같이, 피처리 기판(300) 상에 그래핀(321) 및 CNW(322)를 성장시켜서, 그래핀(321) 및 CNW(322)로 이루어지는 그래핀 구조체(320)를 형성한다.
- [0047] 바람직하게는, 처리 용기 내에 마이크로파를 도입함과 함께 희가스로 이루어지는 플라즈마 생성 가스를 도입하여, 마이크로파 플라즈마를 생성하고, 성막 원료 가스로서의 탄소 함유 가스를 플라즈마에 의해 해리시켜 플라즈마 생성 영역으로부터 이격된 피처리 기판(300)에 공급하여, 피처리 기판(300) 상에 그래핀(321) 및 CNW(322)로 이루어지는 그래핀 구조체(320)를 형성한다. 이때, 피처리 기판 표면이 금속 촉매층이며, 그래핀 구조체의 형성에 앞서, 금속 촉매층의 활성화 처리를 행함으로써, 촉매 기능을 발휘시킨 상태에서도, CNW의 성장이 가능하다.
- [0048] 플라즈마 생성 가스, 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스로서는, 제1 실시 형태와 동일한 것을 사용할 수 있고, 탄소 함유 가스와 함께, H₂ 가스와 같은 수소 함유 가스를 도입할 수도 있다. 또한, 제1 실시 형태와 마찬가지로, 성막 원료 가스는, 필요하다고 여겨지는 해리도에 따라, 플라즈마 생성 영역과 피처리 기판 근방 영역 사이의 소정 위치에 도입할 수 있다.
- [0049] 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의하면, 피처리 기판은, 마이크로파 플라즈마 생성 영역으로부터 이격된 영역에 배치되고, 피처리 기판에는, 마이크로파 플라즈마 생성 영역으로부터 확산된 플라즈마가 공급되기 때문에, 피처리 기판 상에서는 저전자 온도이며, 또한 마이크로파에 의해 라디칼 주체의 고밀도 플라즈마가 된다. 이에 의해, 특허문헌 3과 같은 고에너지의 이온에 의한 대미지가 발생하지 않아, 결정성이 양호한, CNW를 포함하는 그래핀 구조체를 형성할 수 있다.
- [0050] 이때의 프로세스 조건으로서는, 피처리 기판의 온도가 350 내지 1000℃(보다 바람직하게는 400 내지 800℃), 마이크로파 파워가 100 내지 5000W인 것이 바람직하다. 또한, 처리 용기 내의 압력은, 1.33 내지 133Pa(0.01 내지 1Torr)가 바람직하다. 압력이 133Pa(1Torr)보다 높으면, 처리 시간을 길게 해도 CNW가 성장하기 어렵다.
- [0051] 피처리 기판의 표면에 금속 촉매층을 설치하고, 활성화 처리를 행하는 경우에는, 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 금속 촉매층으로서, Ni, Co, Cu, Ru, Pt, Pd 등의 금속, 또는 이들 중 어느 하나를 포함하는 합금을 들 수 있고, 활성화 처리로서는, H₂ 가스 등의 환원성 가스 및 N₂ 가스 등의 질소 함유 가스의 플라즈마를 생성하여, 66.7 내지 400Pa(0.5 내지 3Torr)로 300 내지 600℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 플라즈마 CVD의 시간은 1 내지 200min의 범위가 바람직하다. CNW의 성장의 유무는 시간에 따라서도 좌우되므로, 프로세스

시간을, 시간 이외의 다른 프로세스 조건에 따라, CNW가 성장 가능한 시간으로 설정한다.

- [0052] 플라즈마 생성 가스로서 사용하는 희가스, 탄소 함유 가스, 수소 함유 가스 등의 유량은, 가스의 종류나 사용하는 장치에 따라서 적절히 설정된다.
- [0053] 또한, 본 실시 형태에서도 스텝 12의 리모트 마이크로파 CVD에 의한 그래핀 구조체의 생성에 앞서, 제1 실시 형태와 마찬가지로, 피처리 기관 표면의 청정화를 목적으로 한 표면 처리를 행해도 된다.
- [0054] <처리 장치>
- [0055] 이어서, 상기 2개의 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법의 실시에 적합한 처리 장치의 예에 대해서 설명한다.
- [0056] (처리 장치의 제1 예)
- [0057] 도 6은, 처리 장치의 제1 예를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 도 6에 도시하는 처리 장치(100)는, 예를 들어 RLSA(등록 상표) 마이크로파 플라즈마 방식의 플라즈마 처리 장치로서 구성된다.
- [0058] 이 처리 장치(100)는, 대략 원통형의 처리 용기(1)와, 처리 용기(1) 내에 설치되어, 피처리 기관으로서 예를 들어 반도체 웨이퍼(이하, 간단히 웨이퍼라 기재함)(W)를 적재하는 적재대(2)와, 처리 용기(1) 내에 마이크로파를 도입하는 마이크로파 도입 기구(3)와, 처리 용기(1) 내에 가스를 유도하는 가스 공급 기구(4)와, 처리 용기(1) 내를 배기하는 배기부(5)와, 처리 장치(100)의 각 구성부를 제어하는 제어부(6)를 갖고 있다.
- [0059] 처리 용기(1)의 저벽(1a)의 대략 중앙부에는 원형의 개구부(10)가 형성되어 있고, 저벽(1a)에는 이 개구부(10)와 연통하고, 하방을 향해서 돌출되는 배기실(11)이 설치되어 있다. 처리 용기(1)의 측벽에는, 웨이퍼(W)를 반출입하기 위한 반입출구(17)와, 이 반입출구(17)를 개폐하는 게이트 밸브(18)가 설치되어 있다.
- [0060] 적재대(2)는, 원판형을 이루고 있고, AlN 등의 세라믹스로 이루어져 있다. 적재대(2)는, 배기실(11)의 저부 중앙으로부터 상방으로 연장되는 원통형의 AlN 등의 세라믹스로 이루어지는 지지 부재(12)에 의해 지지되어 있다. 적재대(2)의 외연부에는 웨이퍼(W)를 가이드하기 위한 가이드 링(13)이 설치되어 있다. 또한, 적재대(2)의 내부에는, 웨이퍼(W)를 승강하기 위한 승강 핀(도시하지 않음)이 적재대(2)의 상면에 대하여 돌출 함몰 가능하게 설치되어 있다. 또한, 적재대(2)의 내부에는 저항 가열형의 히터(14)가 매립되어 있고, 이 히터(14)는 히터 전원(15)으로부터 급전됨으로써 적재대(2)를 통해서 그 위의 웨이퍼(W)를 가열한다. 또한, 적재대(2)에는, 열전쌍(도시하지 않음)이 삽입되어 있고, 열전쌍으로부터의 신호에 기초하여, 웨이퍼(W)의 가열 온도를, 예를 들어 350 내지 1000℃의 범위의 소정의 온도로 제어 가능하게 되어 있다. 또한, 적재대(2) 내의 히터(14)의 상방에는, 웨이퍼(W)와 동일 정도의 크기의 전극(16)이 매설되어 있고, 이 전극(16)에는, 고주파 바이어스 전원(19)이 전기적으로 접속되어 있다. 이 고주파 바이어스 전원(19)으로부터 적재대(2)에, 이온을 인입하기 위한 고주파 바이어스가 인가된다. 또한, 고주파 바이어스 전원(19)은 플라즈마 처리의 특성에 따라서는 설치하지 않아도 된다.
- [0061] 마이크로파 도입 기구(3)는, 처리 용기(1)의 상부의 개구부에 마주보도록 설치되고, 다수의 슬롯(21a)이 형성된 평면 슬롯 안테나(21)와, 마이크로파를 발생시키는 마이크로파 발생부(22)와, 마이크로파 발생부(22)로부터의 마이크로파를 평면 슬롯 안테나(21)에 유도하는 마이크로파 전송 기구(23)를 갖고 있다. 평면 슬롯 안테나(21)의 하방에는 유전체로 이루어지는 마이크로파 투과판(24)이 처리 용기(1)의 상부에 링형으로 설치된 어퍼 플레이트(32)에 지지되도록 설치되고, 평면 슬롯 안테나(21) 상에는 수랭 구조의 실드 부재(25)가 설치되어 있다. 또한, 실드 부재(25)와 평면 슬롯 안테나(21)의 사이에는, 지파재(漣波材)(26)가 설치되어 있다.
- [0062] 평면 슬롯 안테나(21)는, 예를 들어 표면이 은 또는 도금된 동판 또는 알루미늄판으로 이루어지고, 마이크로파를 방사하기 위한 복수의 슬롯(21a)이 소정 패턴으로 관통하도록 형성된 구성으로 되어 있다. 슬롯(21a)의 패턴은, 마이크로파가 균등하게 방사되도록 적절히 설정된다. 적합한 패턴의 예로서는, T자형으로 배치된 2개의 슬롯(21a)을 한 쌍으로 해서 복수 쌍의 슬롯(21a)이 동심원 형상으로 배치되어 있는 래디얼 라인 슬롯을 들 수 있다. 슬롯(21a)의 길이나 배열 간격은, 마이크로파의 실효 파장(λ_g)에 따라서 적절히 결정된다. 또한, 슬롯(21a)은, 원형, 원호형 등의 다른 형상이어도 된다. 또한, 슬롯(21a)의 배치 형태는 특별히 한정되지 않고, 동심원형 외에, 예를 들어 나선상, 방사상으로 배치할 수도 있다. 슬롯(21a)의 패턴은, 원하는 플라즈마 밀도 분포가 얻어지는 마이크로파 방사 특성이 되도록 적절히 설정된다.
- [0063] 지파재(26)는, 진공보다도 큰 유전율을 갖는 유전체, 예를 들어 석영, 세라믹스(Al_2O_3), 폴리테트라플루오로에틸

렌, 폴리이미드 등의 수지로 이루어진다. 지파재(26)는 마이크로파의 파장을 진공 중보다 짧게 해서 평면 슬롯 안테나(21)를 작게 하는 기능을 갖고 있다. 또한, 마이크로파 투과판(24)도 마찬가지로의 유전체로 구성되어 있다.

[0064] 마이크로파 투과판(24) 및 지파재(26)의 두께는, 지파재(26), 평면 슬롯 안테나(21), 마이크로파 투과판(24) 및 플라스틱으로 형성되는 등가 회로가 공진 조건을 충족하도록 조정된다. 지파재(26)의 두께를 조정함으로써, 마이크로파의 위상을 조정할 수 있고, 평면 슬롯 안테나(21)의 접합부가 정재파의 「배」가 되도록 두께를 조정함으로써, 마이크로파의 반사가 극소화되고, 마이크로파의 방사 에너지가 최대가 된다. 또한, 지파재(26)와 마이크로파 투과판(24)을 동일한 재질로 함으로써, 마이크로파의 계면 반사를 방지할 수 있다.

[0065] 마이크로파 발생부(22)는, 마이크로파 발진기를 갖고 있다. 마이크로파 발진기는, 마그네트론이어도 솔리드 스테이트여도 된다. 마이크로파 발진기로부터 발진되는 마이크로파의 주파수는, 300MHz 내지 10GHz의 범위를 사용할 수 있다. 예를 들어, 마이크로파 발진기로서 마그네트론을 사용함으로써 주파수가 2.45GHz인 마이크로파를 발진할 수 있다.

[0066] 마이크로파 전송 기구(23)는, 마이크로파 발생부(22)로부터 마이크로파를 유도하는 수평 방향으로 뺀 도파관(27)과, 평면 슬롯 안테나(21)의 중심으로부터 상방으로 뺀 내도체(29) 및 그 외측의 외도체(30)로 이루어지는 동축 도파관(28)과, 도파관(27)과 동축 도파관(28)의 사이에 설치된 모드 변환 기구(31)를 갖고 있다. 마이크로파 발생부(22)에서 발생한 마이크로파는, TE 모드에서 도파관(27)을 전파하여, 모드 변환 기구(31)에서 마이크로파의 진동 모드가 TE 모드에서 TEM 모드로 변환되고, 동축 도파관(28)을 통해서 지파재(26)에 유도되어, 지파재(26)로부터 평면 슬롯 안테나(21)의 슬롯(21a) 및 마이크로파 투과판(24)을 거쳐서 처리 용기(1) 내에 방사된다. 또한, 도파관(27)의 도중에는, 처리 용기(1) 내의 부하(플라스마)의 임피던스를 마이크로파 발생부(22)의 전원의 특성 임피던스에 정합시키는 튜너(도시하지 않음)가 설치되어 있다.

[0067] 가스 공급 기구(4)는, 처리 용기(1) 내의 적재대의 상방 위치에 상하를 구획하도록 수평으로 설치된 샤워 플레이트(41)와, 샤워 플레이트(41)의 상방 위치에, 처리 용기(1)의 내벽을 따라 링 형상으로 설치된 샤워링(42)을 갖고 있다.

[0068] 샤워 플레이트(41)는, 격자형으로 형성된 가스 통류 부재(51)와, 이 가스 통류 부재(51)의 내부에 격자형으로 설치된 가스 유로(52)와, 가스 유로(52)로부터 하방으로 연장되는 다수의 가스 토출 구멍(53)을 갖고 있으며, 격자 상의 가스 통류 부재(51)의 사이는 관통 구멍(54)으로 되어 있다. 이 샤워 플레이트(41)의 가스 유로(52)에는 처리 용기(1)의 외벽에 달하는 가스 공급로(55)가 연장되어 있고, 이 가스 공급로(55)에는 가스 공급 배관(56)이 접속되어 있다. 이 가스 공급 배관(56)은 분기관(56a, 56b, 56c)의 3개로 분기되어 있고, 이들 분기관(56a, 56b, 56c)에는, 각각 환원성 가스로서의 H₂ 가스를 공급하는 H₂ 가스 공급원(57), 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스로서의 에틸렌(C₂H₄) 가스를 공급하는 C₂H₄ 가스 공급원(58), 퍼지 가스 등으로서 사용되는 N₂ 가스를 공급하는 N₂ 가스 공급원(59)이 접속되어 있다. 또한, 분기관(56a, 56b, 56c)에는, 도시하지는 않았지만, 유량 제어용 매스 플로우 컨트롤러 및 그 전후의 밸브가 설치되어 있다.

[0069] 샤워링(42)은, 그 내부에 설치된 링 형상의 가스 유로(66)와, 이 가스 유로(66)에 접속되어 그 내측에 개구되는 다수의 가스 토출 구멍(67)을 갖고 있으며, 가스 유로에는 가스 공급 배관(61)이 접속되어 있다. 이 가스 공급 배관(61)은 분기관(61a, 61b, 61c)의 3개로 분기되어 있고, 이들 분기관(61a, 61b, 61c)에는, 각각 플라스마 생성 가스인 희가스로서의 Ar 가스를 공급하는 Ar 가스 공급원(62), 클리닝 가스인 산화 가스로서의 O₂ 가스를 공급하는 O₂ 가스 공급원(63), 퍼지 가스 등으로서 사용되는 N₂ 가스를 공급하는 N₂ 가스 공급원(64)이 접속되어 있다. 또한, 분기관(61a, 61b, 61c)에는, 도시하지는 않았지만, 유량 제어용 매스 플로우 컨트롤러 및 그 전후의 밸브가 설치되어 있다.

[0070] 배기부(5)는, 상기 배기실(11)과, 배기실(11)의 측면에 설치된 배기 배관(81)과, 배기 배관(81)에 접속된 진공 펌프 및 압력 제어 밸브 등을 갖는 배기 장치(82)를 갖는다.

[0071] 제어부(6)는, 전형적으로는 컴퓨터로 이루어져, 처리 장치(100)의 각 부를 제어하도록 되어 있다. 제어부(6)는 처리 장치(100)의 프로세스 시퀀스 및 제어 파라미터인 프로세스 레시피를 기억한 기억부나, 입력 수단 및 디스플레이 등을 구비하고 있고, 선택된 프로세스 레시피에 따라서 소정의 제어를 행하는 것이 가능하다.

[0072] 이렇게 구성되는 처리 장치(100)에 의해 상기 제1 실시 형태에 따라서 그래핀 구조체를 형성할 때는, 먼저, 처리 용기(1) 내에 퍼처리 기관으로서 예를 들어 표면이 절연체, 반도체, 금속으로 이루어지는 웨이퍼(W)를 반입

하고, 적재대(2) 상에 적재해서 필요에 따라 웨이퍼(W)의 표면의 청정화를 행한다.

- [0073] 이 표면 처리의 바람직한 조건은 이하와 같다.
- [0074] Ar 가스 유량: 0 내지 2000sccm
- [0075] H₂ 가스 유량: 10 내지 2000sccm
- [0076] 압력: 0.1 내지 10Torr(13.3 내지 1333Pa)
- [0077] 웨이퍼 온도: 300 내지 600℃
- [0078] 시간: 10 내지 120min
- [0079] 이어서, 처리 용기(1) 내의 압력 및 웨이퍼 온도를 소정의 값으로 제어하고, 웨이퍼(W)의 표면이 촉매 기능을 갖지 않는 상태에서(표면이 금속인 경우에는 활성화 처리를 행하지 않고), 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD에 의해 그래핀 구조체를 형성한다.
- [0080] 구체적으로는, 샤워링(42)으로부터, 플라즈마 생성 가스인 Ar 가스를 마이크로파 투과관(24)의 바로 아래에 공급함과 함께, 마이크로파 발생부(22)에서 발생한 마이크로파를, 마이크로파 전송 기구(23)의 도파관(27), 모드 변환 기구(31), 동축 도파관(28)을 통해서 지파재(26)로 유도하고, 지파재(26)로부터 평면 슬롯 안테나(21)의 슬롯(21a) 및 마이크로파 투과관(24)을 거쳐서 처리 용기(1) 내에 방사시켜, 플라즈마를 착화시킨다. 마이크로파는, 표면파로서 마이크로파 투과관(24)의 바로 아래 영역에 확산하여, Ar 가스에 의한 표면파 플라즈마가 생성되고, 그 영역이 플라즈마 생성 영역으로 된다. 그리고, 플라즈마가 착화된 타이밍에 샤워 플레이트(41)로부터 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스로서의 C₂H₄ 가스 및 필요에 따라 H₂ 가스를 공급한다. 이것들은 플라즈마 생성 영역으로부터 확산된 플라즈마에 의해 여기되어 해리되고, 샤워 플레이트(41)의 하방의 적재대(2) 상에 적재된 피처리 기관인 웨이퍼(W)에 공급된다. 웨이퍼(W)는, 플라즈마 생성 영역과는 이격된 영역에 배치되어 있고, 웨이퍼(W)에는, 플라즈마 생성 영역으로부터 확산한 플라즈마가 공급되기 때문에, 웨이퍼(W) 상에서는 저전자 온도의 플라즈마가 되어 저대미지이며, 또한 라디칼 주체의 고밀도 플라즈마가 된다. 이러한 플라즈마에 의해, 웨이퍼 표면에서 탄소 함유 가스를 반응시킬 수 있어, 종래 필요하다고 여겨졌던, 활성화 처리된 금속 촉매층을 사용하지 않고, 결정성이 양호한 그래핀 구조체를 형성할 수 있다.
- [0081] 이때, 탄소 함유 가스로서의 C₂H₄ 가스 및 필요에 따라 H₂ 가스는, 샤워 플레이트(41)로부터 플라즈마 생성 영역의 하방에 공급되어, 확산한 플라즈마에 의해 해리되므로, 이들 가스가 과도하게 해리하는 것을 억제할 수 있다. 단, 이들 가스를 플라즈마 생성 영역에 공급해도 된다. 또한, 플라즈마 생성 가스인 Ar 가스는 사용하지 않아도 되고, 탄소 함유 가스인 C₂H₄ 가스 및 H₂ 가스를 플라즈마 생성 영역에 공급해서 직접 플라즈마를 착화해도 된다.
- [0082] 처리 장치(100)에서의 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 시의 바람직한 조건은, 이하와 같다.
- [0083] 가스 유량:
- [0084] Ar 가스=0 내지 2000sccm
- [0085] 탄화수소 가스(본 예에서는 C₂H₄ 가스)=0.1 내지 300sccm
- [0086] H₂ 가스=0.01 내지 500sccm
- [0087] 압력:
- [0088] 웨이퍼 표면이 절연체 및 반도체인 경우
- [0089] 1.33 내지 667Pa(0.01 내지 5Torr)
- [0090] 웨이퍼 표면이 금속인 경우(촉매 기능 없음)
- [0091] 1.33 내지 400Pa(0.01 내지 3Torr)
- [0092] 온도: 350 내지 1000℃(보다 바람직하게는 400 내지 800℃)
- [0093] 마이크로파 파워: 100 내지 5000W(보다 바람직하게는 1000 내지 3500W)

- [0094] 시간: 1 내지 200min
- [0095] 또한, 상기 제2 실시 형태의 CNW를 포함하는 그래핀 구조체를 형성하는 방법에 적용하는 경우에는, 압력은 1.33 내지 133Pa(0.01 내지 1Torr)로, 보다 저압의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 이 경우에는, 웨이퍼(W)의 표면은 임의이어서, 웨이퍼(W)로서 표면에 촉매 금속층을 갖고, 활성화 처리를 실시한 후에 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD를 행하는 것도 배제하지 않는다. 이 경우의 활성화 처리는, 압력: 66.7 내지 400Pa(0.5 내지 3Torr), 온도: 300 내지 600℃의 범위에서, H₂ 가스 및 N₂ 가스를, 예를 들어 각각 100 내지 2000sccm으로 공급하면서, 바람직하게는 파워가 250 내지 4000W의 마이크로파를 도입해서 0.5 내지 30min 행한다.
- [0096] (처리 장치의 제2 예)
- [0097] 도 7은, 처리 장치의 제2 예를 모식적으로 도시하는 단면도, 도 8은 도 7의 처리 장치의 마이크로파 도입 장치의 구성을 도시하는 구성도, 도 9는 도 7의 처리 장치에서의 마이크로파 방사 기구를 모식적으로 도시하는 단면도, 도 10은 도 7의 처리 장치에서의 처리 용기의 천장 벽부를 모식적으로 도시하는 저면도이다.
- [0098] 이 처리 장치(200)는, 웨이퍼(W)를 수용하는 처리 용기(101)와, 처리 용기(101)의 내부에 배치되어, 웨이퍼(W)를 적재하는 적재대(102)와, 처리 용기(101) 내에 가스를 공급하는 가스 공급 기구(103)와, 처리 용기(101) 내를 배기하는 배기 장치(104)와, 처리 용기(101) 내에 플라즈마를 생성시키기 위한 마이크로파를 발생시키는 마이크로파 발생장치(105)와, 처리 용기(101) 내에 마이크로파를 도입하는 마이크로파 도입 장치(105)와, 제어부(106)를 구비하고 있다.
- [0099] 처리 용기(101)는, 예를 들어 알루미늄 및 그 합금 등의 금속 재료에 의해 형성되고, 대략 원통 형상을 이루고 있으며, 관형 천장 벽부(111) 및 저벽부(113)와, 이들을 연결하는 측벽부(112)를 갖고 있다. 마이크로파 도입 장치(105)는, 처리 용기(101)의 상부에 설치되고, 처리 용기(101) 내에 전자파(마이크로파)를 도입해서 플라즈마를 생성하는 플라즈마 생성 수단으로서 기능한다. 마이크로파 도입 장치(105)에 대해서는 나중에 상세하게 설명한다.
- [0100] 천장 벽부(111)에는, 마이크로파 도입 장치(105)의 후술하는 마이크로파 방사 기구 및 가스 도입부가 끼워지는 복수의 개구부를 갖고 있다. 측벽부(112)는, 처리 용기(101)에 인접하는 반송실(도시하지 않음)과의 사이에서 피처리 기관인 웨이퍼(W)의 반출입을 행하기 위한 반입출구(114)를 갖고 있다. 반입출구(114)는 게이트 밸브(115)에 의해 개폐되도록 되어 있다. 저벽부(113)에는 배기 장치(104)가 설치되어 있다. 배기 장치(104)는 저벽부(113)에 접속된 배기관(116)에 설치되고, 진공 펌프와 압력 제어 밸브를 구비하고 있다. 배기 장치(104)의 진공 펌프에 의해 배기관(116)을 통해서 처리 용기(101) 내가 배기된다. 처리 용기(101) 내의 압력은 압력 제어 밸브에 의해 제어된다.
- [0101] 적재대(102)는, 원판형을 이루고 있고, AlN 등의 세라믹스로 이루어져 있다. 적재대(102)는, 처리 용기(101)의 저부 중앙으로부터 상방으로 연장되는 원통형의 AlN 등의 세라믹스로 이루어지는 지지 부재(120)에 의해 지지되어 있다. 적재대(102)의 외연부에는 웨이퍼(W)를 가이드하기 위한 가이드 링(181)이 설치되어 있다. 또한, 적재대(102)의 내부에는, 웨이퍼(W)를 승강하기 위한 승강 편(도시하지 않음)이 적재대(102)의 상면에 대하여 돌출 함몰 가능하게 설치되어 있다. 또한, 적재대(102)의 내부에는 저항 가열형 히터(182)가 매립되어 있고, 이 히터(182)는 히터 전원(183)으로부터 급전됨으로써 적재대(102)를 통해서 그 위의 웨이퍼(W)를 가열한다. 또한, 적재대(102)에는, 열전쌍(도시하지 않음)이 삽입되어 있고, 열전쌍으로부터의 신호에 기초하여, 웨이퍼(W)의 가열 온도를, 예를 들어 350 내지 1000℃의 범위의 소정의 온도로 제어 가능하게 되어 있다. 또한, 적재대(102) 내의 히터(182)의 상방에는, 웨이퍼(W)와 동일 정도의 크기의 전극(184)이 매설되어 있고, 이 전극(184)에는, 고주파 바이어스 전원(122)이 전기적으로 접속되어 있다. 이 고주파 바이어스 전원(122)으로부터 적재대(102)에, 이온을 인입하기 위한 고주파 바이어스가 인가된다. 또한, 고주파 바이어스 전원(122)은 플라즈마 처리의 특성에 따라서는 설치하지 않아도 된다.
- [0102] 가스 공급 기구(103)는, 플라즈마 생성 가스 및 그래핀 구조체를 형성하기 위한 원료 가스를 처리 용기(101) 내에 도입하기 위한 것으로, 복수의 가스 도입 노즐(123)을 갖고 있다. 가스 도입 노즐(123)은, 처리 용기(101)의 천장 벽부(111)에 형성된 개구부에 끼워져 있다. 가스 도입 노즐(123)에는, 가스 공급 배관(191)이 접속되어 있다. 이 가스 공급 배관(191)은 분기관(191a, 191b, 191c, 191d, 191e)의 5개로 분기되어 있고, 이들 분기관(191a, 191b, 191c, 191d, 191e)에는, 각각 플라즈마 생성 가스인 회가스로서의 Ar 가스를 공급하는 Ar 가스 공급원(192), 클리닝 가스인 산화 가스로서의 O₂ 가스를 공급하는 O₂ 가스 공급원(193), 퍼지 가스 등으로서 사용되는 N₂ 가스를 공급하는 N₂ 가스 공급원(194), 환원성 가스로서의 H₂ 가스를 공급하는 H₂ 가스 공급원

(195), 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스로서의 에틸렌(C₂H₄) 가스를 공급하는 C₂H₄ 가스 공급원(196)이 접속되어 있다. 또한, 분기관(191a, 191b, 191c, 191d, 191e)에는, 도시하지는 않았지만, 유량 제어용 매스 플로우 컨트롤러 및 그 전후의 밸브가 설치되어 있다. 또한, 제1 예와 마찬가지로 샤워 플레이트를 설치해서 C₂H₄ 가스 및 H₂ 가스를 웨이퍼(W)에 가까운 위치에 공급하도록 해서 가스의 헤리를 조정할 수도 있다. 또한, 이들 가스를 공급하는 노즐을 하방으로 연장시킴으로써 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.

[0103] 마이크로파 도입 장치(105)는, 상술한 바와 같이, 처리 용기(101)의 상방에 설치되고, 처리 용기(101) 내에 전자파(마이크로파)를 도입해서 플라즈마를 생성하는 플라즈마 생성 수단으로서 기능한다. 도 7 및 도 8에 도시하는 바와 같이, 마이크로파 도입 장치(105)는, 천장판으로서 기능하는 처리 용기(101)의 천장 벽부(111)와, 마이크로파를 생성함과 함께, 마이크로파를 복수의 경로에 분배해서 출력하는 마이크로파 출력부(130)와, 마이크로파 출력부(130)로부터 출력된 마이크로파를 처리 용기(101)에 도입하는 안테나 유닛(140)을 갖는다.

[0104] 마이크로파 출력부(130)는, 마이크로파 전원(131)과, 마이크로파 발전기(132)와, 마이크로파 발전기(132)에 의해 발전된 마이크로파를 증폭하는 앰프(133)와, 앰프(133)에 의해 증폭된 마이크로파를 복수의 경로에 분배하는 분배기(134)를 갖고 있다. 마이크로파 발전기(132)는 솔리드 스테이트이며, 예를 들어 860MHz로 마이크로파를 발전(예를 들어, PLL 발전)시킨다. 또한, 마이크로파의 주파수는, 860MHz에 한하지 않고, 2.45GHz, 8.35GHz, 5.8GHz, 1.98GHz 등, 700MHz 내지 10GHz의 범위의 것을 사용할 수 있다. 분배기(134)는, 입력측과 출력측의 임피던스를 정합시키면서 마이크로파를 분배한다.

[0105] 안테나 유닛(140)은, 복수의 안테나 모듈(141)을 포함하고 있다. 복수의 안테나 모듈(141)은, 각각 분배기(134)에 의해 분배된 마이크로파를 처리 용기(101) 내에 도입한다. 복수의 안테나 모듈(141)의 구성은 모두 동일하다. 각 안테나 모듈(141)은, 분배된 마이크로파를 주로 증폭해서 출력하는 앰프부(142)와, 앰프부(142)로부터 출력된 마이크로파를 처리 용기(101) 내에 방사하는 마이크로파 방사 기구(143)를 갖는다.

[0106] 앰프부(142)는, 마이크로파의 위상을 변화시키는 위상기(145)와, 메인 앰프(147)에 입력되는 마이크로파의 전력 레벨을 조정하는 가변 게인 앰프(146)와, 솔리드 스테이트 앰프로서 구성된 메인 앰프(147)와, 후술하는 마이크로파 방사 기구(143)의 안테나부에서 반사되어 메인 앰프(147)를 향하는 반사 마이크로파를 분리하는 아이솔레이터(148)를 갖는다.

[0107] 도 7에 도시하는 바와 같이, 복수의 마이크로파 방사 기구(143)는, 천장 벽부(111)에 설치되어 있다. 또한, 마이크로파 방사 기구(143)는, 도 9에 도시하는 바와 같이, 통 형상을 이루는 외측 도체(152) 및 외측 도체(152) 내에 외측 도체(152)와 동축 형상으로 설치된 내측 도체(153)를 갖고, 그들 사이에 마이크로파 전송로를 갖는 동축 관(151)과, 앰프부(142)로부터의 증폭된 마이크로파를 마이크로파 전송로에 급전하는 급전부(155)와, 부하의 임피던스를 마이크로파 전원(131)의 특성 임피던스에 정합시키는 튜너(154)와, 동축 관(151)으로부터의 마이크로파를 처리 용기(101) 내에 방사하는 안테나부(156)를 갖는다.

[0108] 급전부(155)는, 외측 도체(152)의 상단부의 측방으로부터 동축 케이블에 의해 앰프부(142)에서 증폭된 마이크로파가 도입되고, 예를 들어 급전 안테나에 의해 마이크로파를 방사함으로써 외측 도체(152)와 내측 도체(153)의 사이의 마이크로파 전송로에 마이크로파 전력이 급전되어, 마이크로파 전력이 안테나부(156)를 향해서 전파된다.

[0109] 안테나부(156)는, 동축 관(151)의 하단부에 설치되어 있다. 안테나부(156)는, 내측 도체(153)의 하단부에 접속된 원판 형상을 이루는 평면 슬롯 안테나(161)와, 평면 슬롯 안테나(161)의 상면측에 배치된 지파재(162)와, 평면 슬롯 안테나(161)의 하면측에 배치된 마이크로파 투과판(163)을 갖고 있다. 마이크로파 투과판(163)은 천장 벽부(111)에 끼워져 있고, 그 하면은 처리 용기(101)의 내부 공간에 노출되어 있다. 평면 슬롯 안테나(161)는, 관통하도록 형성된 슬롯(161a)을 갖고 있다. 슬롯(161a)의 형상은, 마이크로파가 효율적으로 방사되도록 적절히 설정된다. 슬롯(161a)에는 유전체가 삽입되어 있어도 된다. 지파재(162)는, 진공보다도 큰 유전율을 갖는 재료에 의해 형성되어 있고, 그 두께에 의해 마이크로파의 위상을 조정할 수 있어, 마이크로파의 방사 에너지가 최대가 되도록 할 수 있다. 마이크로파 투과판(163)도 유전체로 구성되어 마이크로파를 TE 모드에서 효율적으로 방사할 수 있는 형상을 이루고 있다. 그리고, 마이크로파 투과판(163)을 투과한 마이크로파는, 처리 용기(101) 내의 공간에 플라즈마를 생성한다. 지파재(162) 및 마이크로파 투과판(163)을 구성하는 재료로서는, 예를 들어 석영이나 세라믹스, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 등의 불소계 수지, 폴리이미드 수지 등을 사용할 수 있다.

[0110] 튜너(154)는, 슬래그 튜너를 구성하고 있고, 도 9에 도시하는 바와 같이, 동축 관(151)의 안테나부(156)보다도

기단부측(상단부측)의 부분에 배치된 2개의 슬래그(171a, 171b)와, 이들 2개의 슬래그를 각각 독립해서 구동하는 액추에이터(172)와, 이 액추에이터(172)를 제어하는 튜너 컨트롤러(173)를 갖고 있다.

- [0111] 슬래그(171a, 171b)는, 판형이면서 환형을 이루고, 세라믹스 등의 유전체 재료로 구성되며, 동축 관(151)의 외측 도체(152)와 내측 도체(153)의 사이에 배치되어 있다. 또한, 액추에이터(172)는, 예를 들어 내측 도체(153)의 내부에 설치된, 각각 슬래그(171a, 171b)가 나사 결합하는 2개의 나사를 회전시킴으로써 슬래그(171a, 171b)를 개별로 구동한다. 그리고, 튜너 컨트롤러(173)로부터의 명령에 기초하여, 액추에이터(172)에 의해, 슬래그(171a, 171b)를 상하 방향으로 이동시킨다. 튜너 컨트롤러(173)는, 종단부의 임피던스가 50Ω이 되도록, 슬래그(171a, 171b)의 위치를 조정한다.
- [0112] 메인 앰프(147)와, 튜너(154)와, 평면 슬롯 안테나(161)는 근접 배치하고 있다. 그리고, 튜너(154)와 평면 슬롯 안테나(161)는 집중 상수 회로를 구성하고, 또한 공진기로서 기능한다. 평면 슬롯 안테나(161)의 설치 부분에는, 임피던스 부정합이 존재하지만, 튜너(154)에 의해 플라스마 부하에 대하여 직접 튜닝하므로, 플라스마를 포함해서 고정밀도로 튜닝할 수 있어, 평면 슬롯 안테나(161)에서의 반사의 영향을 해소할 수 있다.
- [0113] 도 10에 도시하는 바와 같이, 본 예에서는, 마이크로파 방사 기구(143)는 7개 설치되어 있고, 이들에 대응하는 마이크로파 투과관(163)은, 균등하게 육방 최밀 배치가 되도록 배치되어 있다. 즉, 7개의 마이크로파 투과관(163) 중 1개는, 천장 벽부(111)의 중앙에 배치되고, 그 주위에, 다른 6개의 마이크로파 투과관(163)이 배치되어 있다. 이들 7개의 마이크로파 투과관(163)은 인접하는 마이크로파 투과관이 등간격으로 되도록 배치되어 있다. 또한, 가스 공급 기구(103)의 복수의 노즐(123)은, 중앙의 마이크로파 투과관(163)의 주위를 둘러싸도록 배치되어 있다. 또한, 마이크로파 방사 기구(143)의 개수는 7개로 한정되는 것은 아니다.
- [0114] 제어부(106)는, 전형적으로는 컴퓨터로 이루어져, 처리 장치(200)의 각 부를 제어하도록 되어 있다. 제어부(106)는 처리 장치(200)의 프로세스 시퀀스 및 제어 파라미터인 프로세스 레시피를 기억한 기억부나, 입력 수단 및 디스플레이 등을 구비하고 있고, 선택된 프로세스 레시피에 따라서 소정의 제어를 행하는 것이 가능하다.
- [0115] 이렇게 구성되는 처리 장치(200)에 의해 상기 제1 실시 형태에 따라서 그래핀 구조체를 형성할 때는, 먼저, 피처리 기판으로서 예를 들어 표면이 절연체, 반도체, 금속으로 이루어지는 웨이퍼(W)를 반입하고, 적재대(102) 상에 적재하여 필요에 따라 웨이퍼(W)의 표면의 청정화를 행한다.
- [0116] 이 표면 처리의 바람직한 조건은 이하와 같다.
- [0117] Ar 가스 유량: 0 내지 2000sccm
- [0118] H₂ 가스 유량: 10 내지 2000sccm
- [0119] 압력: 0.1 내지 10Torr(13.3 내지 1333Pa)
- [0120] 웨이퍼 온도: 300 내지 600℃
- [0121] 시간: 10 내지 120min
- [0122] 이어서, 처리 용기(101) 내의 압력 및 웨이퍼 온도를 소정의 값으로 제어하고, 웨이퍼(W)의 표면이 촉매 기능을 갖지 않는 상태에서(표면이 금속인 경우에는 활성화 처리를 행하지 않고), 리모트 마이크로파 플라스마 CVD에 의해 그래핀 구조체를 형성한다.
- [0123] 구체적으로는, 가스 도입 노즐(123)로부터, 플라스마 생성 가스인 Ar 가스를 처리 용기(101)의 천장 벽부(111)의 바로 아래에 공급함과 함께, 마이크로파 도입 장치(105)의 마이크로파 출력부(130)로부터 복수로 분배해서 출력된 마이크로파를, 안테나 유닛(140)의 복수의 안테나 모듈(141)에 유도하고, 이들 마이크로파 방사 기구(143)로부터 방사시켜, 플라스마를 착화시킨다.
- [0124] 각 안테나 모듈(141)에서는, 마이크로파는, 솔리드 스테이트 앰프를 구성하는 메인 앰프(147)에서 개별로 증폭되고, 각 마이크로파 방사 기구(143)에 급전되어, 동축 관(151)을 전송되어 안테나부(156)에 이른다. 그때, 마이크로파는, 튜너(154)의 슬래그(171a) 및 슬래그(171b)에 의해 임피던스가 자동 정합되어, 전력 반사가 실질적으로 없는 상태에서, 튜너(154)로부터 안테나부(156)의 지파재(162)를 거쳐서 평면 슬롯 안테나(161)의 슬롯(161a)으로부터 방사되고, 또한 마이크로파 투과관(163)을 투과하여, 플라스마에 접하는 마이크로파 투과관(163)의 표면(하면)으로 전송되어 표면파를 형성한다. 그리고, 각 안테나부(156)로부터의 전력이 처리 용기(101) 내에서 공간 합성되어, 천장 벽부(111)의 바로 아래 영역에 Ar 가스에 의한 표면과 플라스마가 생성되고,

그 영역이 플라스마 생성 영역으로 된다.

[0125] 그리고, 플라스마가 착화된 타이밍에 가스 도입 노즐(123)로부터 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스로서의 C₂H₄ 가스 및 필요에 따라 H₂ 가스를 공급한다. 이것들은 플라스마에 의해 여기되어 해리되고, 적재대(102) 상에 적재된 피처리 기관인 웨이퍼(W)에 공급된다. 웨이퍼(W)는, 플라스마 생성 영역과는 이격된 영역에 배치되어 있고, 웨이퍼(W)에는, 플라스마 생성 영역으로부터 확산한 플라스마가 공급되기 때문에, 웨이퍼(W) 상에서는 저전자 온도의 플라스마가 되어 저대미지이며, 또한 라디칼 주체의 고밀도 플라스마가 된다. 이러한 플라스마에 의해, 웨이퍼 표면에서 탄소 함유 가스를 반응시킬 수 있어, 종래 필요하다고 여겨졌던, 활성화 처리된 금속 촉매층을 사용하지 않고, 결정성이 양호한 그래핀 구조체를 형성할 수 있다.

[0126] 본 예에서는, 탄소 함유 가스로서의 C₂H₄ 가스 및 필요에 따라 H₂ 가스는 플라스마 생성 영역에 공급되어 해리되지만, 제1 예와 마찬가지로의 샤워 플레이트를 사용하거나, 가스 도입 노즐을 연장시키거나 해서, C₂H₄ 가스 및 필요에 따라 H₂ 가스를 플라스마 생성 영역으로부터 확산한 플라스마로 해리시켜 해리를 억제시켜도 된다. 또한, 플라스마 생성 가스인 Ar 가스는 사용하지 않아도 되고, 탄소 함유 가스인 C₂H₄ 가스 및 H₂ 가스를 플라스마 생성 영역에 공급해서 직접 플라스마를 착화해도 된다.

[0127] 본 예의 처리 장치(200)에서는, 복수로 분배된 마이크로파를, 솔리드 스테이트 앰프를 구성하는 메인 앰프(147)에서 개별로 증폭하고, 복수의 안테나부(156)로부터 개별로 처리 용기(101) 내에 도입해서 표면파를 형성한 후, 이들을 공간에서 합성해서 마이크로파 플라스마를 생성하므로, 대형의 아이솔레이터나 합성기가 불필요하게 되어, 콤팩트하다. 또한, 메인 앰프(147), 튜너(154) 및 평면 슬롯 안테나(161)가 근접해서 설치되고, 튜너(154)와 평면 슬롯 안테나(161)는 집중 상수 회로를 구성하고, 또한 공진기로서 기능함으로써, 임피던스 부정합이 존재하는 평면 슬롯 안테나 설치 부분에 있어서 튜너(154)에 의해 플라스마를 포함해서 고정밀도로 튜닝할 수 있으므로, 반사의 영향을 확실하게 해소해서 고정밀도의 플라스마 제어가 가능하게 된다. 또한, 복수의 마이크로파 투과관(163)이 설치되므로, 제1 예의 처리 장치에서의 단일한 마이크로파 투과관(24)에 비해, 총 면적을 작게 할 수 있고, 플라스마를 안정적으로 착화 및 방전시키기 위해서 필요한 마이크로파의 파워를 작게 할 수 있다.

[0128] 처리 장치(200)에서의 리모트 마이크로파 플라스마 CVD 시의 바람직한 조건은, 기본적으로 제1 예와 동일하지만, 항목에 따라서는, 보다 바람직한 조건이 상 이하이며, 이하와 같다.

[0129] 가스 유량:

[0130] Ar 가스=0 내지 2000sccm

[0131] 탄화수소 가스(본 예에서는 C₂H₄ 가스)=0.1 내지 300sccm

[0132] H₂ 가스=0.01 내지 500sccm

[0133] 압력:

[0134] 웨이퍼 표면이 절연체 및 반도체인 경우

[0135] 1.33 내지 667Pa(0.01 내지 5Torr)

[0136] 웨이퍼 표면이 금속인 경우(촉매 기능 없음)

[0137] 1.33 내지 400Pa(0.01 내지 3Torr)

[0138] 온도: 350 내지 1000℃(보다 바람직하게는 400 내지 800℃)

[0139] 마이크로파 파워: 총 100 내지 5000W(보다 바람직하게는 1000 내지 3500W)

[0140] 시간: 1 내지 200min

[0141] 또한, 본 예의 장치에서도, 상기 제2 실시 형태의 CNW를 포함하는 그래핀 구조체를 형성하는 방법에 적용하는 경우에는, 압력은 1.33 내지 133Pa(0.01 내지 133Torr)로, 보다 저압의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 이 경우에는, 상기 웨이퍼(W)의 표면은 임의이어서, 웨이퍼(W)로서 표면에 촉매 금속층을 갖고, 활성화 처리를 실시한 후에 리모트 마이크로파 플라스마 CVD를 행하는 것도 배제하지 않는다. 이 경우의 활성화 처리는, 제1 예와

마찬가지로, 압력: 66.7 내지 400Pa(0.5 내지 3Torr), 온도: 300 내지 600℃의 범위에서, H₂ 가스 및 N₂ 가스를, 예를 들어 각각 100 내지 2000sccm으로 공급하면서, 바람직하게는 총 파워가 250 내지 4000W인 마이크로파를 도입해서 0.5 내지 30min 행한다.

[0142] <다른 적용>

[0143] 이상, 본 발명의 실시 형태에 대해서 설명했지만, 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되지 않고, 본 발명의 사상의 범위 내에서 다양하게 변형 가능하다.

[0144] 예를 들어, 상기 실시 형태에 사용한 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD를 행하기 위한 처리 장치는 예시에 지나지 않으며, 다양한 타입의 처리 장치를 사용할 수 있다.

[0145] 또한, 그래핀 구조체를 형성하기 위한 피처리 기관으로서, Si 등의 반도체 기체를 베이스로 한 반도체 웨이퍼를 예로 들어 설명했지만, 이것에 한정하는 것은 아니다.

[0146] [실시예]

[0147] 이하, 본 발명의 실시예에 대해서 설명한다.

[0148] (실시예 1)

[0149] 여기에서는, 피처리 기관으로서, Si 기체 상에 SiO₂막을 형성한 웨이퍼(촉매 금속층 없음)를 준비하고, 제1 예의 처리 장치를 사용하여, Ar 가스 유량: 500sccm, C₂H₄ 가스 유량: 20sccm, 압력: 0.05Torr, 온도: 530℃, 마이크로파 파워: 2kW, 시간: 20min의 조건에서, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD를 행하였다. 그때의 SEM 사진을 도 11에 나타내었다. 이 SEM 사진에 나타내는 바와 같이, 표면이 절연체로 이루어지는 웨이퍼에, 촉매를 사용하지 않고, 그래핀과 CNW를 갖는 그래핀 구조체가 성장하였음이 확인되었다. 이때의 라만 스펙트럼을 도 12에 나타내었다. 이 도에 도시하는 바와 같이, 그래핀 유래의 라만 시그널이 확인되었다. 결정성의 지표인 G 밴드와 D 밴드의 비(G/D비)의 값이 0.44였다. 이 값은, 상술한 특허문헌 3과 마찬가지로, 평행 평판형 용량 결합 플라즈마(CCP)를 사용해서 CNW를 형성한 문헌(히라마쓰 미네오, 호리 가쓰, "플라즈마 CVD법을 사용한 카본 나노월의 형성" 표면 과학 Vol.31, No.3, pp.144-149, 2010)에 기재된 G/D비의 값 0.35보다도 높아, 결정성이 양호한 CNW가 성장하였음이 확인되었다.

[0150] (실시예 2)

[0151] 여기에서는, 피처리 기관으로서, 실시예 1과 마찬가지로, Si 기체 상에 SiO₂막을 형성한 웨이퍼(촉매 금속층 없음)를 준비하고, 제1 예의 처리 장치를 사용하여, Ar 가스 유량: 500sccm, C₂H₄ 가스 유량: 20sccm, 압력: 0.05Torr, 온도: 510℃, 마이크로파 파워: 3kW, 시간: 20min의 조건에서, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 처리를 행하였다. 그때의 SEM 사진을 도 13에 나타내었다. 이 도에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼 상에 그래핀과 CNW를 갖는 그래핀 구조체가 성장하였고, CNW의 두께가, 거의 740nm이었다. 이것으로부터, CNW의 성장 속도가 2 μ m/h보다 큰 것이 확인되었다. 상기 문헌에서는, CNW의 성장 속도는 1.5 μ m/h 정도로, 종래보다도 고성장 속도로 CNW를 형성할 수 있음이 확인되었다.

[0152] (실시예 3)

[0153] 여기에서는, 피처리 기관으로서, 실시예 1과 마찬가지로, Si 기체 상에 SiO₂막을 형성한 웨이퍼(촉매 금속층 없음)를 준비하고, 제1 예의 처리 장치를 사용하여, Ar 가스 유량: 500sccm, C₂H₄ 가스 유량: 20sccm, 압력: 0.05Torr, 온도: 530℃, 마이크로파 파워: 2kW, 시간: 20min의 조건에서, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 처리를 행하였다. 그때의 TEM 사진을 도 14, 15에 나타내었다.

[0154] 도 14의 (a)는 웨이퍼 상에 그래핀 구조체가 성장하였음을 나타내고, (b)는 그래핀 구조체 중 CNW를 확대해서 나타내고, (c), (d)는 (b)의 A 영역 및 B 영역을 더욱 확대해서 나타낸다. 도 14에 도시하는 바와 같이, 그래핀 구조체로서 그래핀 및 CNW가 성장하였고, CNW는 복수층의 그래핀 시트로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한, CNW를 구성하는 그래핀 시트에 스텝 에지가 존재하고 있음이 확인되었다.

[0155] 도 15의 (a)는 웨이퍼 상에 그래핀 구조체가 성장한 것을 나타내고, (b)는 그래핀 구조체의 그래핀 및 CNW의 부분을 확대해서 나타내고, (c), (d)는 (b)의 C 영역 및 D 영역을 더욱 확대해서 나타낸다. 도 15에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼 상에 그래핀이 성장하고, 그래핀으로부터 분기해서 CNW가 성장하였음을 알 수 있다.

- [0156] (실시예 4)
- [0157] 여기에서는, 처리 조건을 변화시켜, 성장하는 그래핀 구조체의 구조를 확인하였다. 실시예 1과 마찬가지로, 피처리 기관으로서, Si 기체 상에 SiO₂막을 형성한 웨이퍼(촉매 금속층 없음)를 준비하고, 제1 예의 처리 장치를 사용하여, Ar 가스 유량: 500sccm, C₂H₄ 가스 유량: 20sccm, 압력: 0.05Torr, 온도: 530℃, 마이크로파 파워: 2kW, 시간: 20min의 처리 조건(조건 1)과, Ar 가스 유량: 500sccm, C₂H₄ 가스 유량: 20sccm, 압력: 0.08Torr, 온도: 530℃, 마이크로파 파워: 2kW, 시간: 80min의 처리 조건(조건 2)에서, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD를 행하였다.
- [0158] 도 16은, 조건 1에서 처리했을 때의 결과를 나타내는 것이다. (a)는 그때의 SEM 사진이다. 이 SEM 사진으로부터, 그래핀 구조체로서, 그래핀 및 CNW가 성장하였음을 알 수 있다. 또한, (b)는 그래핀 구조체에 포함되는 CNW의 TEM 사진이며, 복수의 그래핀 시트로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한, (c)는 CNW의 라만 스펙트럼이며, 그래핀 유래의 라만 시그널이 확인되었다.
- [0159] 한편, 도 17은, 조건 2에서 처리했을 때의 결과를 나타내는 것이다. (a)는 그때의 SEM 사진이다. 이 SEM 사진으로부터, 그래핀 구조체로서 그래핀만이 성장하였음을 알 수 있다. (b)는 그래핀 구조체의 TEM 사진이며, 복수의 그래핀 시트가 웨이퍼에 평행하게 10nm의 두께로 적층되어 있음을 알 수 있다. 또한, (c)는 그래핀 구조체의 라만 스펙트럼이며, 그래핀 유래의 라만 시그널이 확인되었다.
- [0160] 이상으로부터, 프로세스 튜닝에 의해 CNW를 성장시키는 것도, CNW의 성장을 억제해서 그래핀만을 성장시킬 수 있다는 것도 확인되었다.
- [0161] (실시예 5)
- [0162] 여기에서는, 피처리 기관으로서 Si 웨이퍼(촉매 금속층 없음)를 준비하고, 제1 예의 처리 장치를 사용하여, Ar 가스 유량: 500sccm, C₂H₄ 가스 유량: 20sccm, 압력: 0.05Torr, 온도: 530℃, 마이크로파 파워: 2kW, 시간: 20min의 조건에서, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 처리를 행하였다. 그때의 SEM 사진을 도 18에 나타내었다. 이 SEM 사진에 나타내는 바와 같이, 반도체인 Si 웨이퍼 상에 촉매를 형성하지 않고, 그래핀과 CNW를 갖는 그래핀 구조체가 성장하였음이 확인되었다.
- [0163] (실시예 6)
- [0164] 여기에서는, 피처리 기관으로서, Si 기체 상에 SiO₂막, TaN막, Ta막, Cu막을 순서대로 형성한 웨이퍼를 준비하고, 제1 예의 처리 장치를 사용하여, 활성화 처리를 행하지 않고, Ar 가스 유량: 500sccm, C₂H₄ 가스 유량: 20sccm, 압력: 0.02Torr, 온도: 510℃, 마이크로파 파워: 2kW, 시간: 20min의 조건에서, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 처리를 행하였다. 그때의 SEM 사진을 도 19에 나타내었다. 이 SEM 사진에 나타내는 바와 같이, 표면이 금속인 웨이퍼 상에 활성화 처리를 행하지 않고(촉매 기능을 발휘시키지 않고), 그래핀과 CNW를 갖는 그래핀 구조체가 성장하였음이 확인되었다.
- [0165] (실시예 7)
- [0166] 여기에서는, 압력을 변화시켜, 성장하는 그래핀 구조체의 상태에 대해서 확인하였다. 그 결과를 도 20의 SEM 사진에 나타내었다. 도 20의 (a)는 20mTorr(플라즈마 착화 하한 압력), (b)는 70mTorr, (c)는 100mTorr, (d)는 5Torr의 경우이다. 또한, 피처리 기관은, (a)는 실시예 6과 동일한 표면이 금속인 웨이퍼이며, (b) 내지 (c)는 Si 기체 상에 SiO₂막을 형성한 웨이퍼(촉매 금속층 없음)이다. 또한, 다른 조건에 대해서는, (a) 및 (b)는 Ar 가스 유량: 500sccm, C₂H₄ 가스 유량: 20sccm, 온도: 510℃, 마이크로파 파워: 2kW, 시간: 20min이며, (c)는 Ar 가스 유량: 2000sccm, C₂H₄ 가스 유량: 1 내지 10sccm, 온도: 530℃, 마이크로파 파워: 2kW, 시간: 20min이며, (d)는 Ar 가스 유량: 2000sccm, C₂H₄ 가스 유량: 1 내지 10sccm, 온도: 580℃, 마이크로파 파워: 2kW, 시간: 80min이다.
- [0167] 도 20에 도시하는 바와 같이, 압력이 20mTorr 내지 5Torr인 범위에서, 밀도 및 형태가 변화하기는 하지만 그래핀 구조체가 성장 가능하다는 것이 확인되었다. 그리고, 압력이 70mTorr까지는, CNW가 성장하지만, 100mTorr 이상이면 그래핀만으로 된다는 것이 확인되었다.
- [0168] (실시예 8)

[0169] 여기에서는, 온도를 변화시켜 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 처리를 행하였다. 그때의 라만 스펙트럼을 도 21에 나타내었다. 또한, 여기에서는, 피처리 기관으로서, Si 기체 상에 SiO₂막을 형성한 웨이퍼(촉매 금속층 없음)를 준비하고, 다른 조건은 Ar 가스 유량: 50sccm, C₂H₂ 가스 유량: 1sccm, 압력: 0.4Torr, 마이크로파 파워: 425W, 시간: 10min으로 하였다. 도 21에 도시하는 바와 같이, 350 내지 750℃(웨이퍼 온도 상한)에서 그래핀 유래의 라만 시그널이 확인되었다.

[0170] (실시예 9)

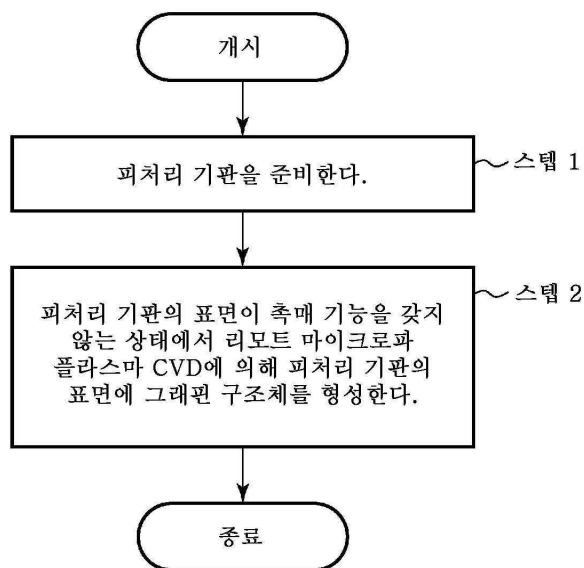
[0171] 여기에서는, 피처리 기관으로서, Si 웨이퍼(촉매 금속층 없음)를 준비하고, 제2 예의 처리 장치를 사용하여, Ar 가스: 300sccm, H₂ 가스: 50sccm, 압력: 1Torr, 온도: 700℃, 마이크로파 파워(합계): 300W, 시간: 10min의 전 처리(표면 처리)를 행한 후, Ar 가스 유량: 50sccm, C₂H₂ 가스 유량: 1sccm, 압력: 0.4Torr, 온도: 700℃, 마이크로파 파워(합계): 425W, 시간: 10min의 조건에서, 리모트 마이크로파 플라즈마 CVD 처리를 행하였다. 그때의 SEM 사진을 도 22에 나타내었다. 이 SEM 사진에 나타내는 바와 같이, 반도체인 Si 웨이퍼 상에 촉매를 형성하지 않고, 그래핀과 CNW를 갖는 그래핀 구조체가 성장하였음이 확인되었다. 이때의 라만 스펙트럼을 도 23에 나타내었다. 이 도에 도시하는 바와 같이, 그래핀 유래의 라만 시그널이 확인되었다.

부호의 설명

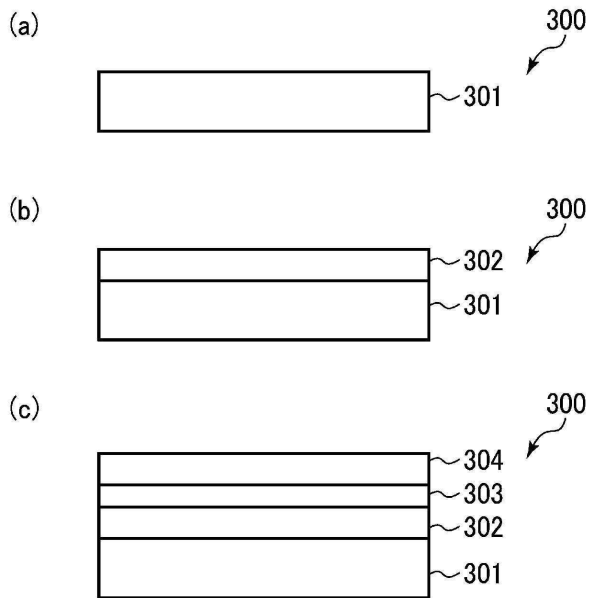
- | | |
|----------------------|------------------|
| [0172] 1, 101: 처리 용기 | 2, 102: 적재대 |
| 3: 마이크로파 도입 기구 | 4, 103: 가스 공급 기구 |
| 5: 배기부 | 6, 106: 제어부 |
| 82, 104: 배기 장치 | 100, 200: 처리 장치 |
| 105: 마이크로파 도입 장치 | 300: 피처리 기관 |
| 301: 반도체 기체 | 302: 절연막 |
| 303: 배리어막 | 304: 금속막 |
| 310, 320: 그래핀 구조체 | 321: 그래핀 |
| 322: CNW | W; 웨이퍼 |

도면

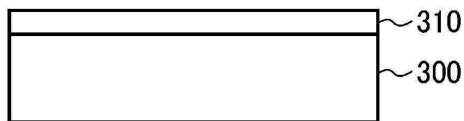
도면1



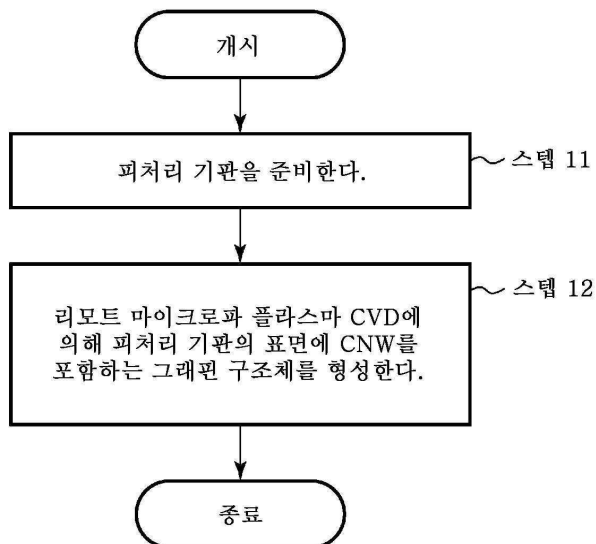
도면2



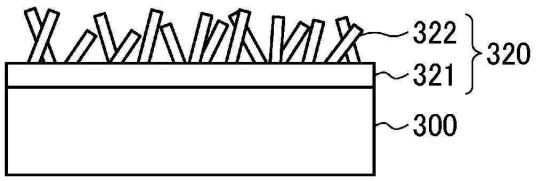
도면3



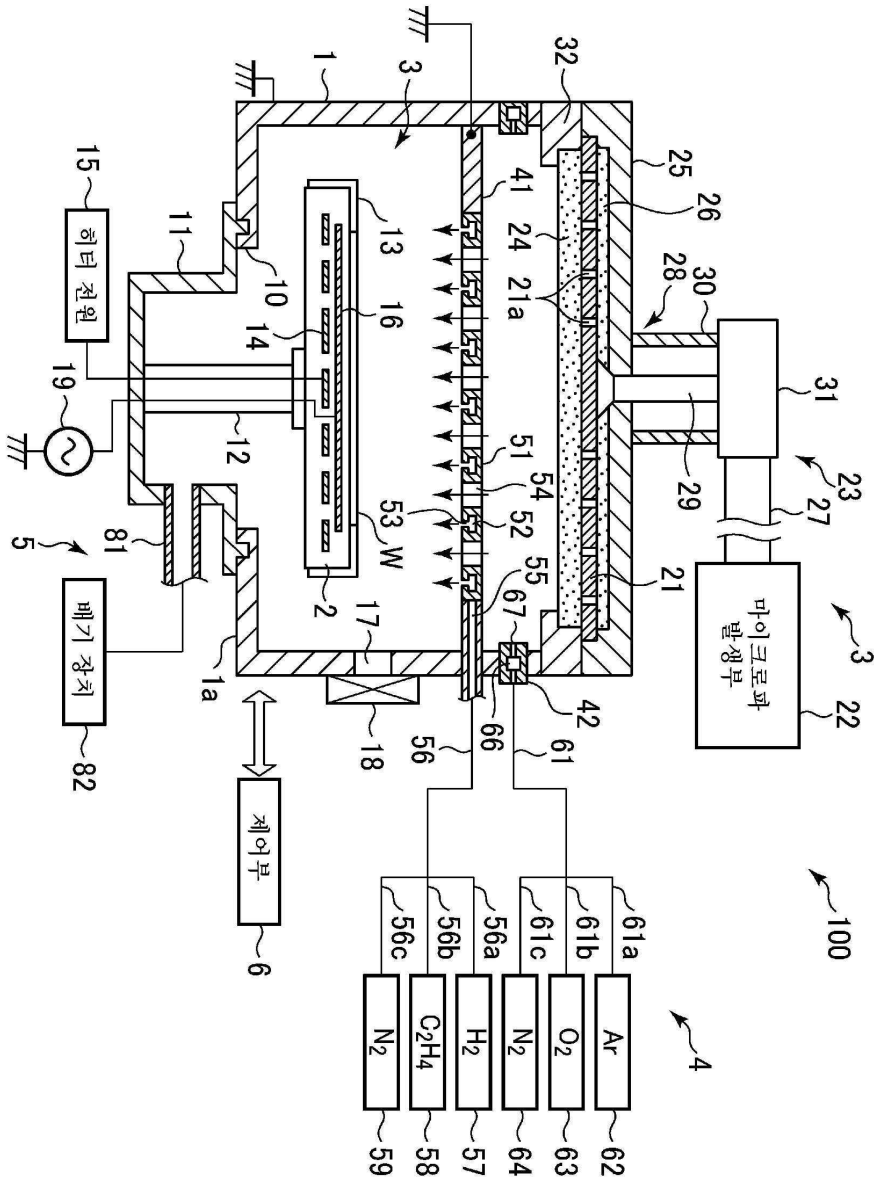
도면4



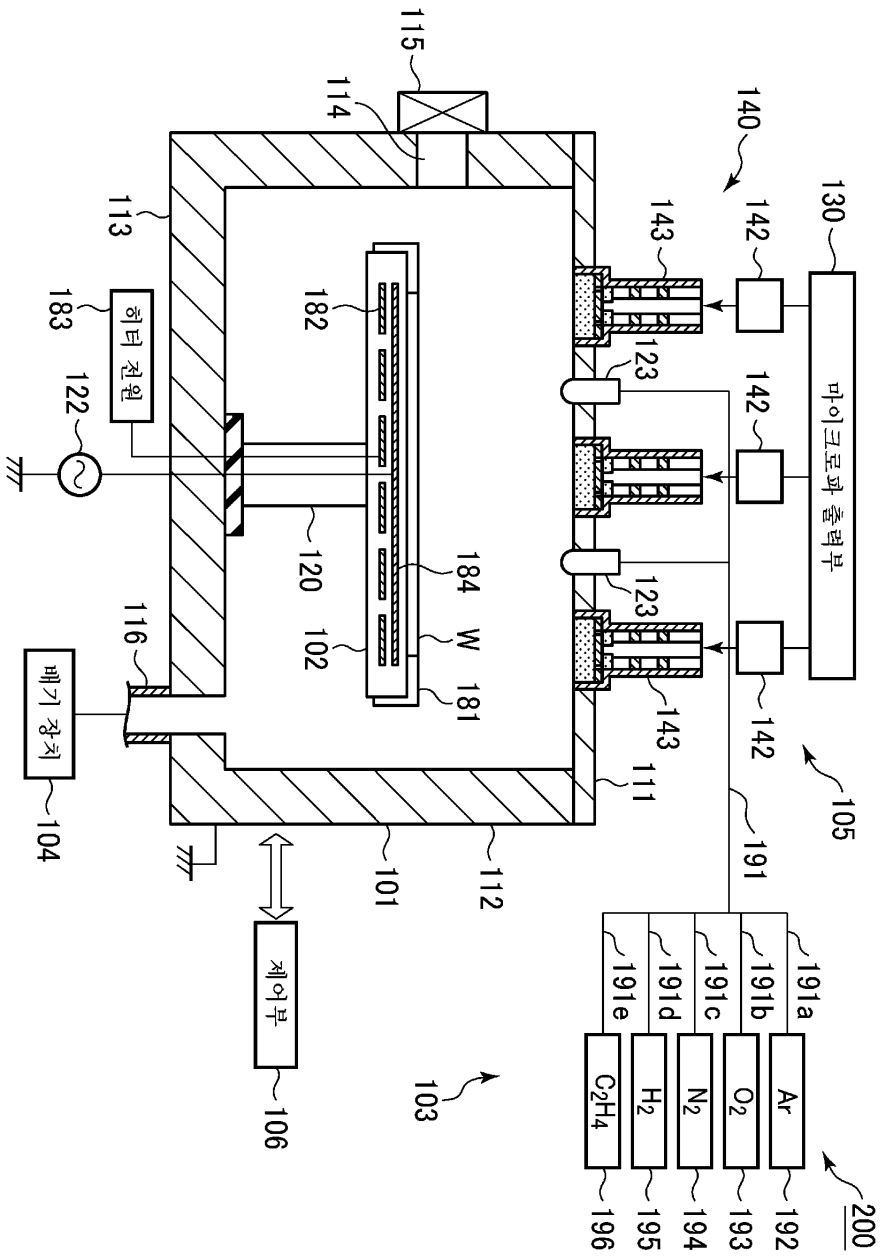
도면5

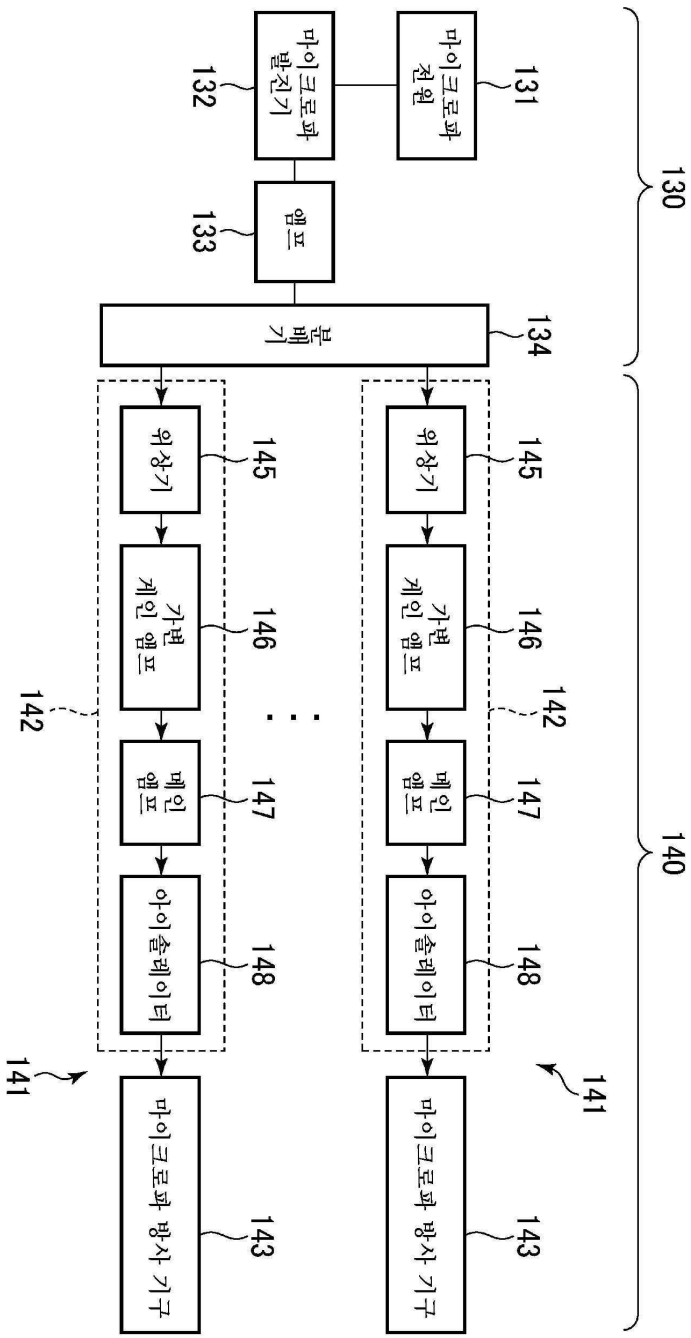


도면6



도면7

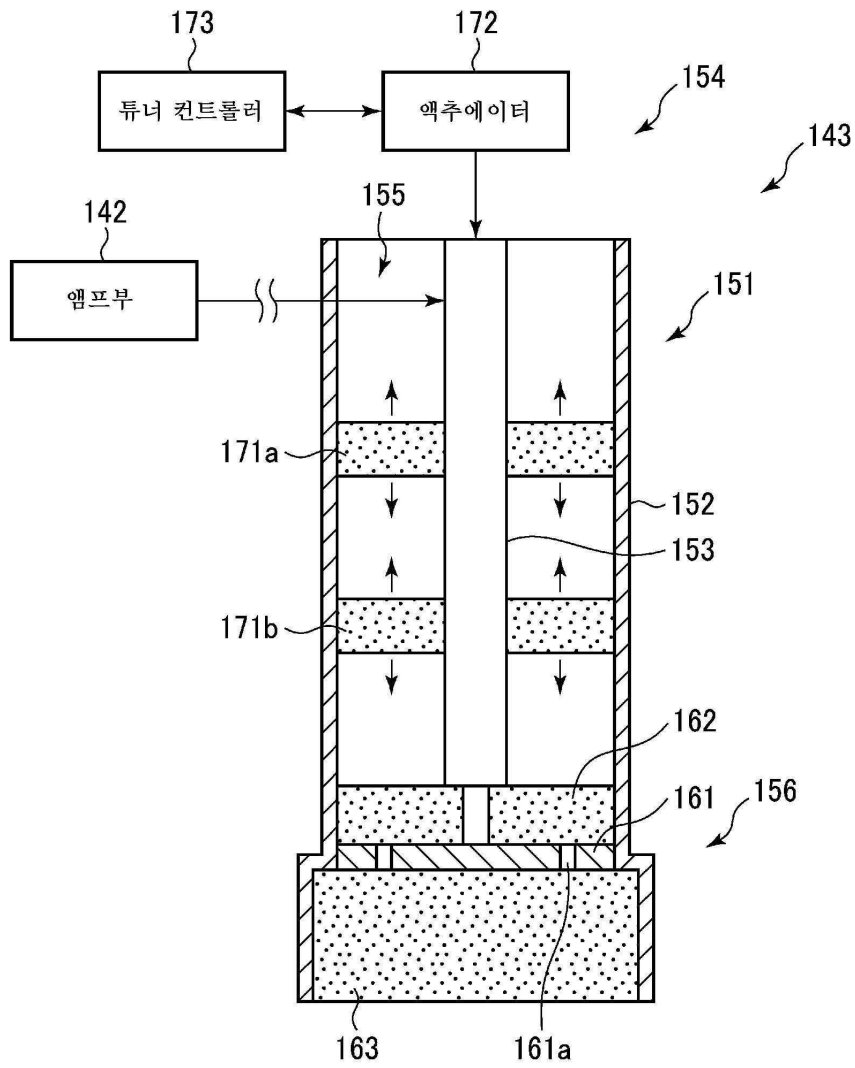




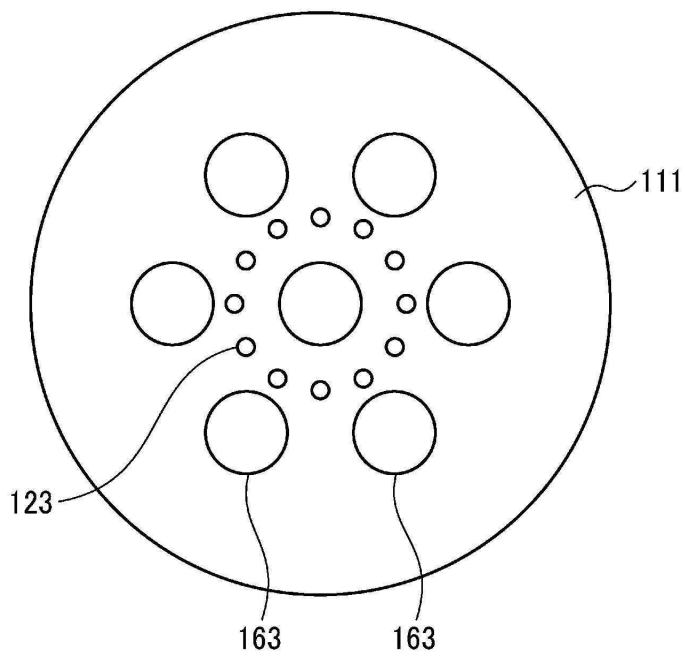
도면8

105

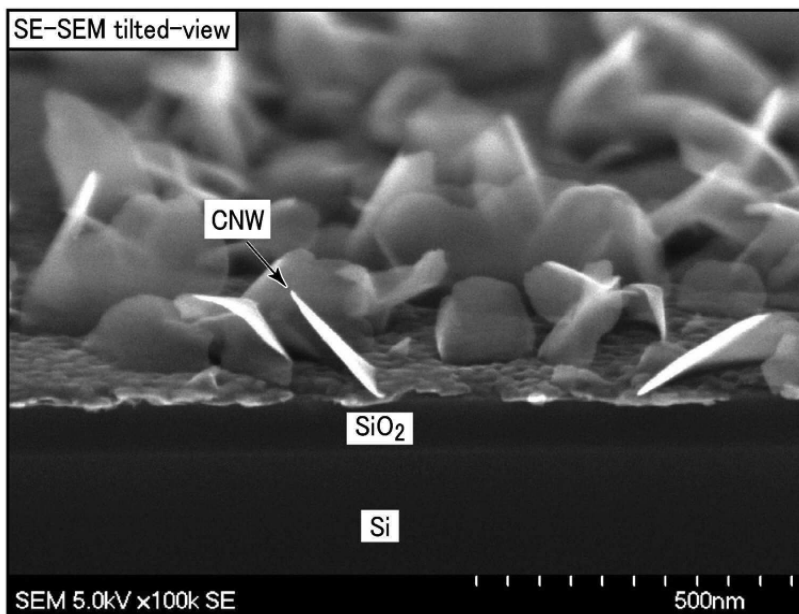
도면9



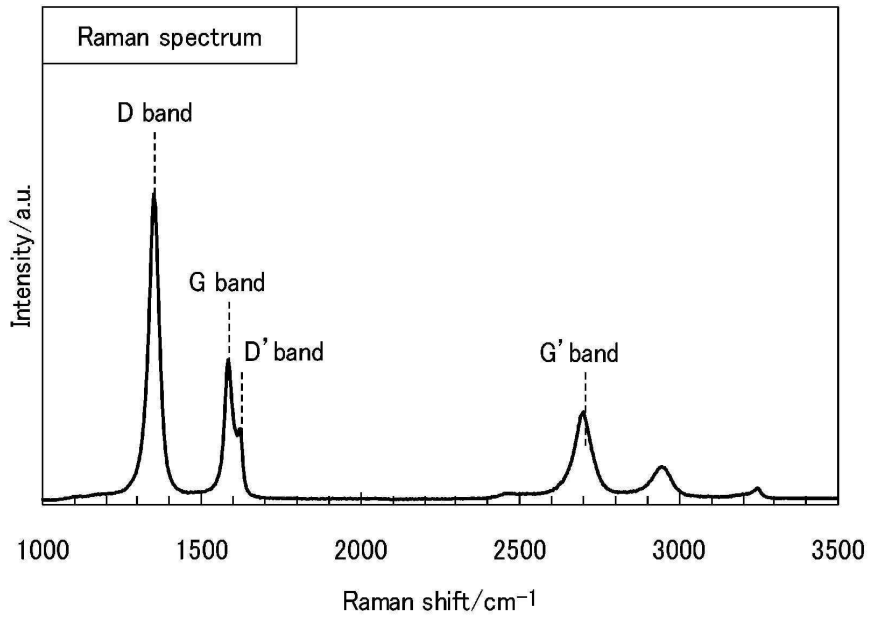
도면10



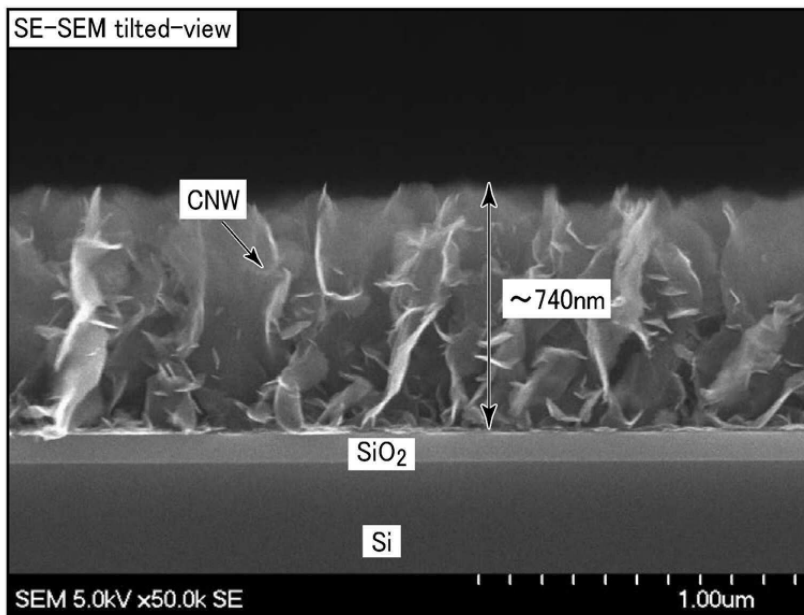
도면11



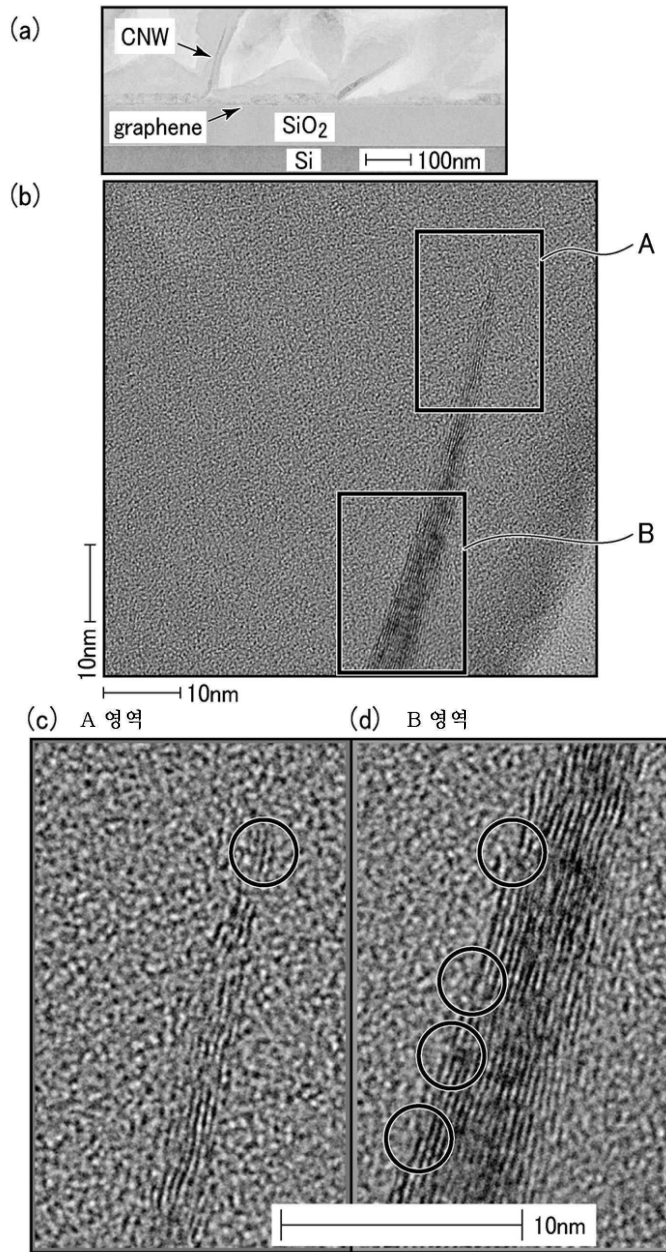
도면12



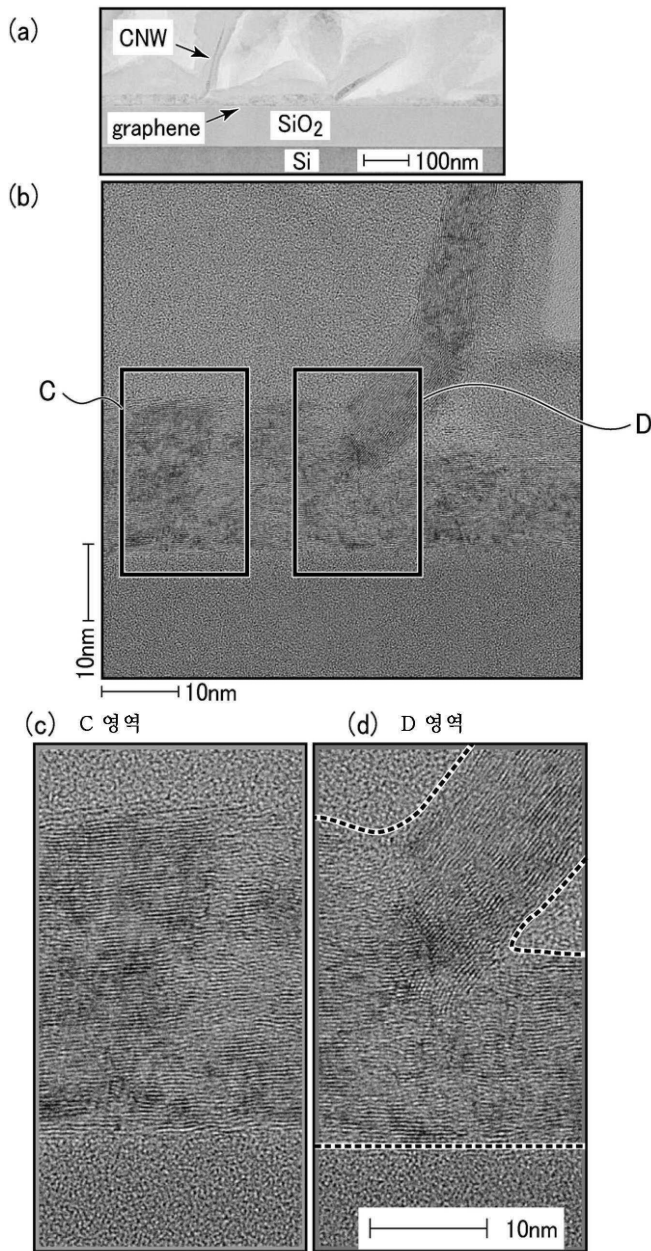
도면13



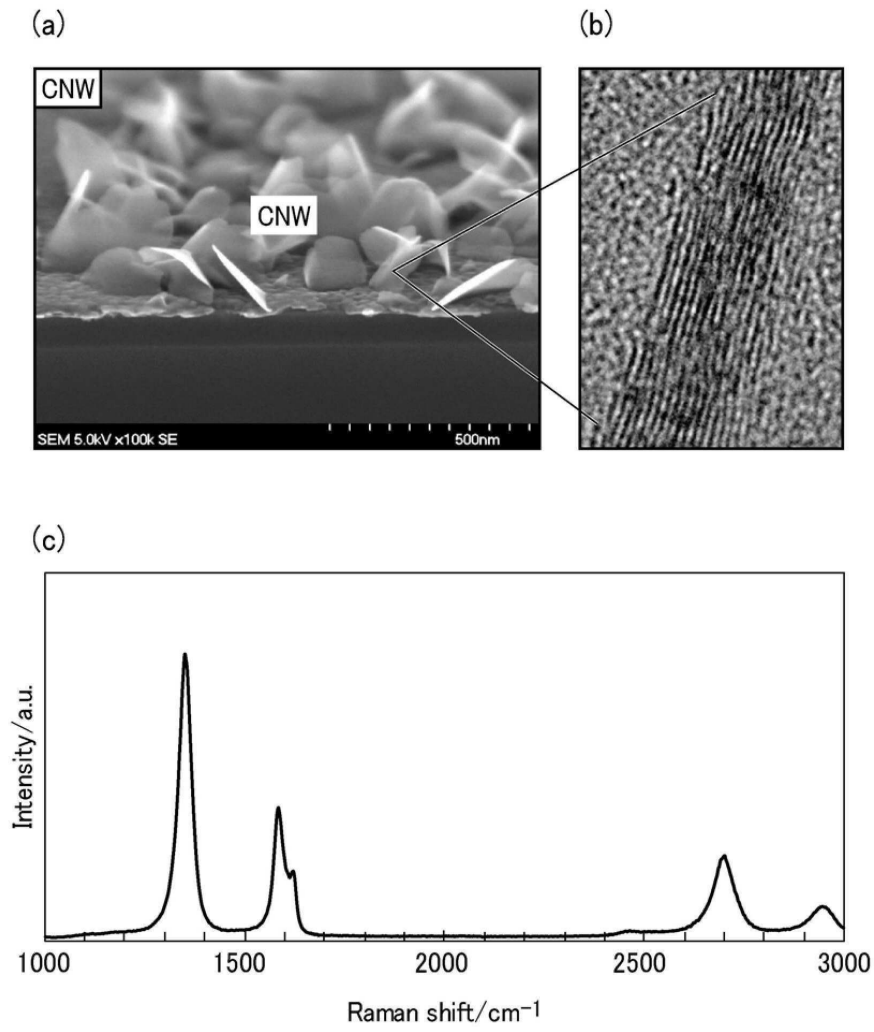
도면14



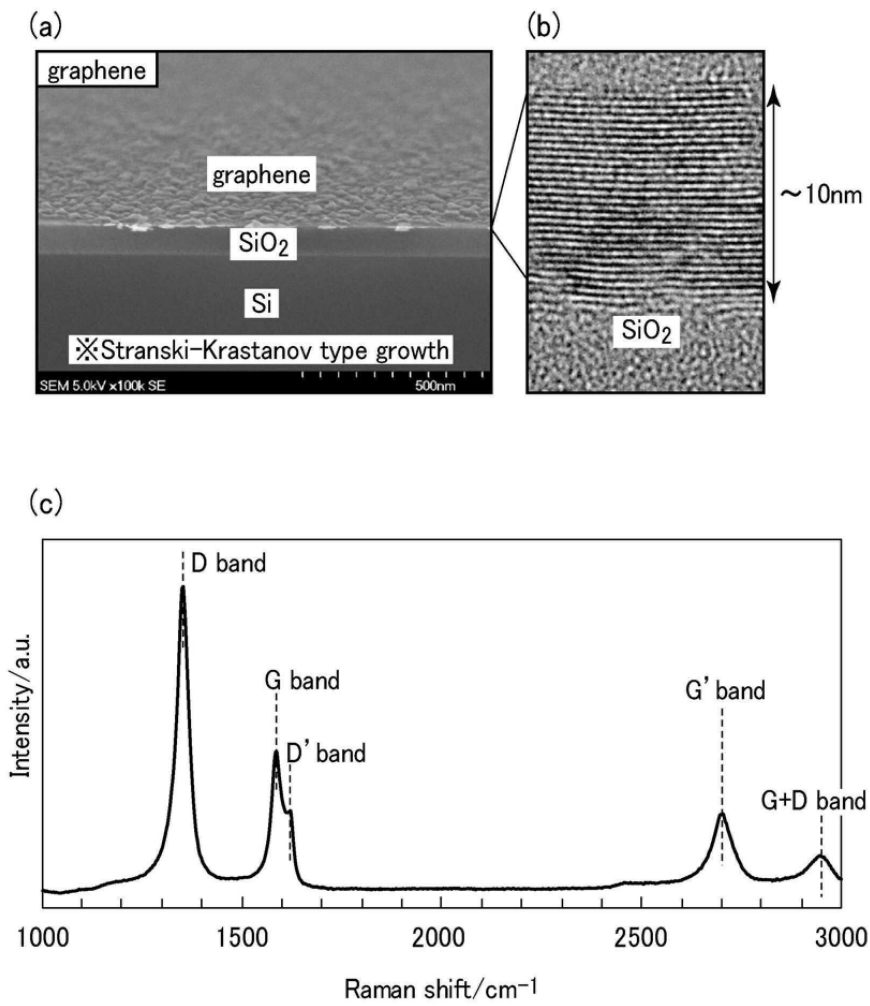
도면15



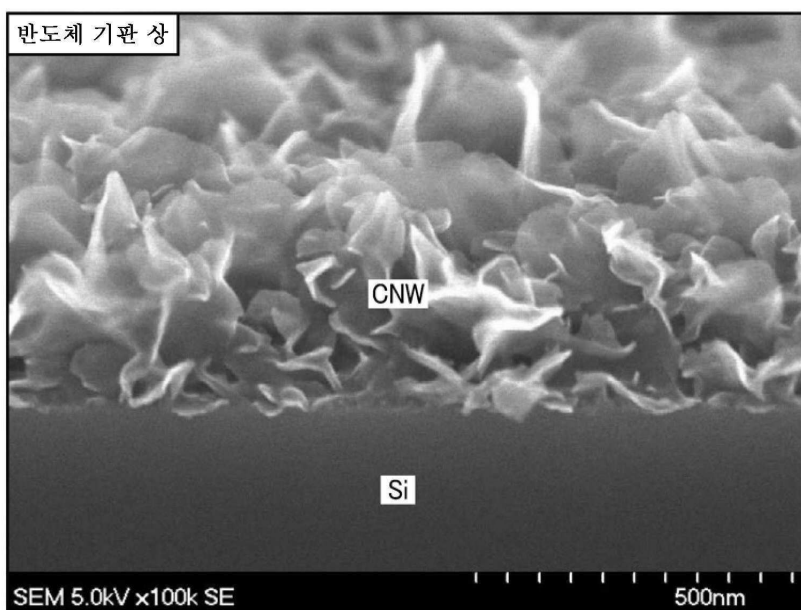
도면16



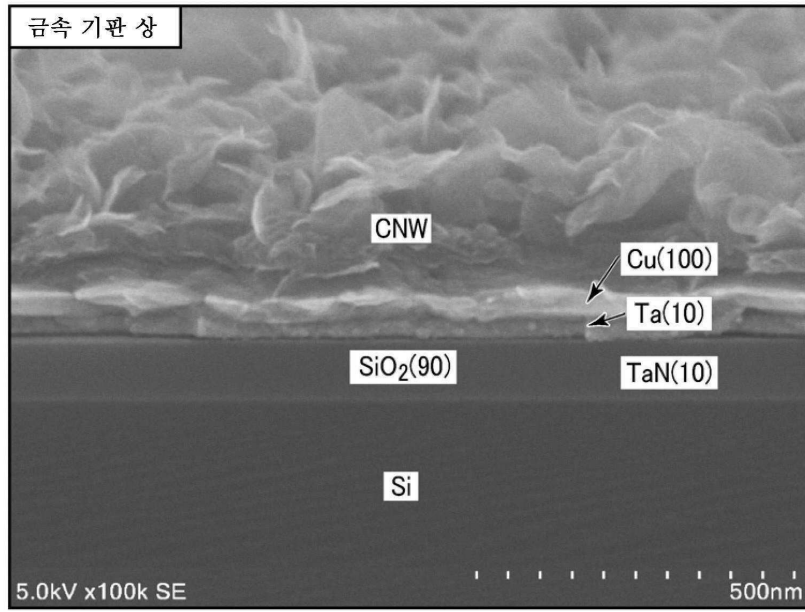
도면17



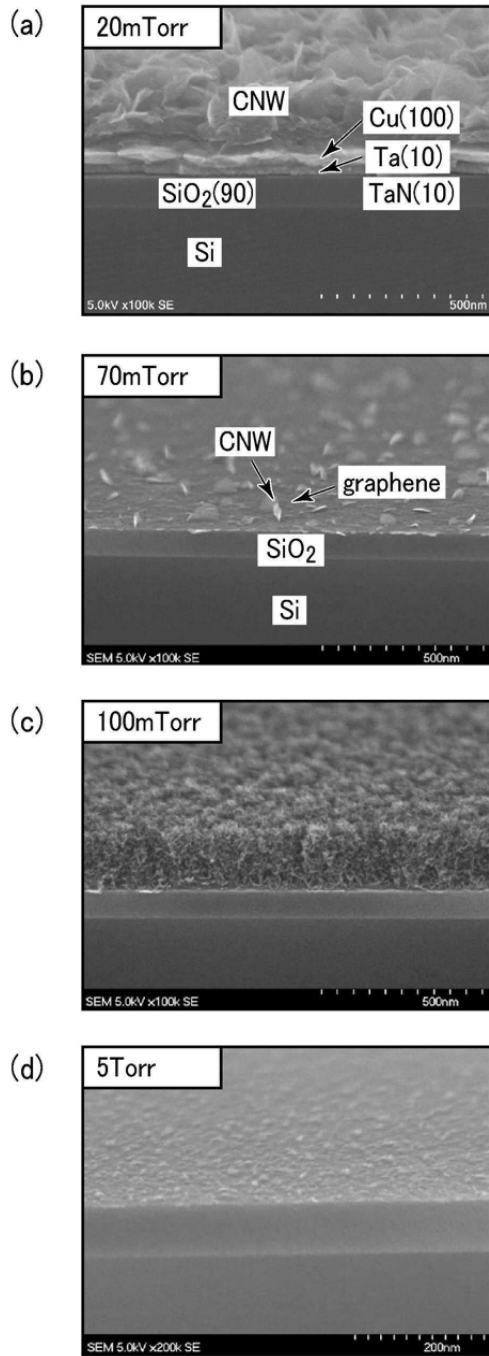
도면18



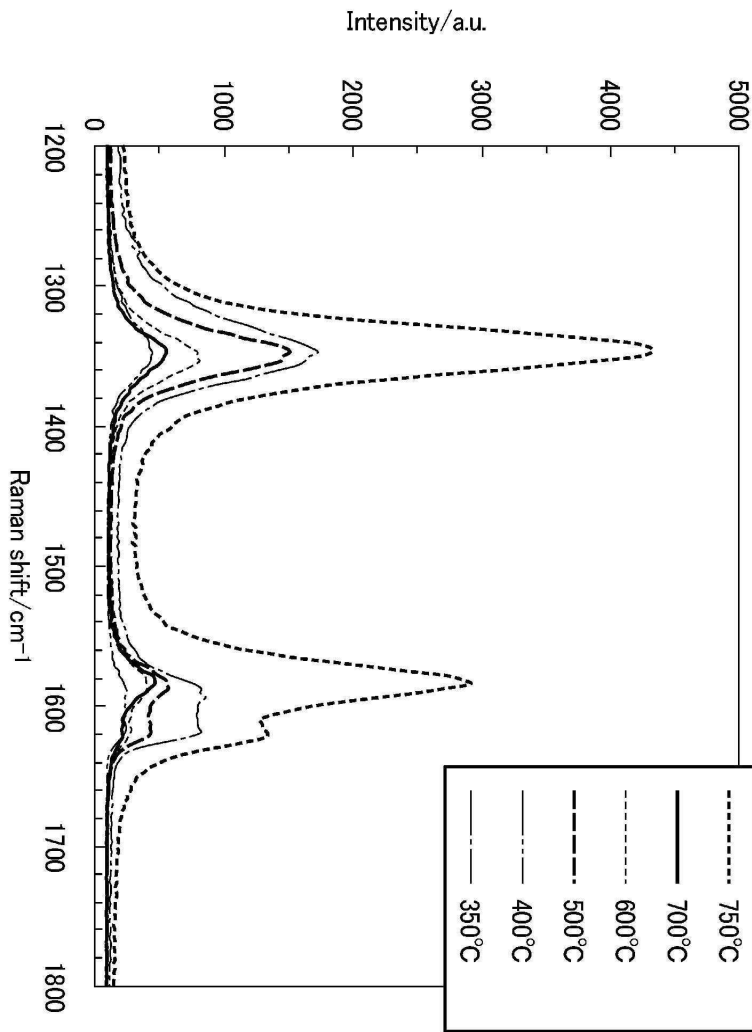
도면19



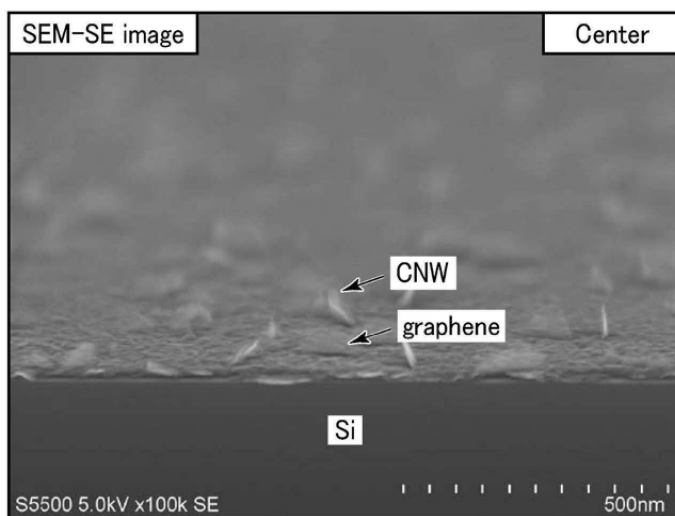
도면20



도면21



도면22



도면23

