

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7178935号

(P7178935)

(45)発行日 令和4年11月28日(2022.11.28)

(24)登録日 令和4年11月17日(2022.11.17)

(51)国際特許分類

F I

C 2 3 C 16/26 (2006.01)

C 2 3 C 16/26

C 2 3 C 16/02 (2006.01)

C 2 3 C 16/02

C 0 1 B 32/186 (2017.01)

C 0 1 B 32/186

H 0 1 L 21/205 (2006.01)

H 0 1 L 21/205

H 0 5 H 1/46 (2006.01)

H 0 5 H 1/46

B

請求項の数 13 (全24頁)

(21)出願番号 特願2019-49093(P2019-49093)

(22)出願日 平成31年3月15日(2019.3.15)

(65)公開番号 特開2020-147839(P2020-147839

A)

(43)公開日 令和2年9月17日(2020.9.17)

審査請求日 令和3年11月22日(2021.11.22)

(73)特許権者 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂五丁目3番1号

(74)代理人 100099944

弁理士 高山 宏志

(72)発明者 井福 亮太

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京

エレクトロン テクノロジーソリューシ

ョンズ株式会社内

(72)発明者 松本 貴士

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京

エレクトロン テクノロジーソリューシ

ョンズ株式会社内

(72)発明者 杉浦 正仁

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラフェン構造体を形成する方法および装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

グラフェン構造体を形成する方法であって、

被処理基板を準備する工程と、

プラズマを用いずに前記被処理基板を加熱しつつ、炭素含有ガスを含む第1の処理ガスを前記被処理基板に供給して前処理を行う工程と、

前記前処理後の前記被処理基板の表面に、炭素含有ガスを含む第2の処理ガスのプラズマを用いたプラズマCVDにより前記被処理基板の表面にグラフェン構造体を形成する工程と、

を含み、

前記第1の処理ガスに含まれる炭素含有ガスは、炭化水素ガスである、方法。

【請求項2】

前記前処理を行う工程は、処理時間が30sec以上である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記前処理を行う工程は、処理時間が1~10minの範囲である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記前処理を行う工程は、前記被処理基板を300~1000の範囲の温度で加熱しつつ行う、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記炭化水素ガスは、不飽和結合を有する、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 1 の処理ガスは、さらに水素ガスを含む、請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 1 の処理ガスに含まれる炭素含有ガスと、前記第 2 の処理ガスに含まれる炭素含有ガスとは同じガスである、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記グラフェン構造体を形成する工程は、前記被処理基板の表面が触媒機能を有さない状態で前記グラフェン構造体を形成する、請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記被処理基板は、その表面が絶縁体、半導体、または活性化処理されていない金属である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記プラズマ CVD は、リモートマイクロ波プラズマ CVD である、請求項 1 から請求項 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

グラフェン構造体を形成する工程は、被処理基板の温度を 350 ~ 1000 、マイクロ波パワーを 100 ~ 5000 W、時間を 1 ~ 200 min の範囲として行われる、請求項 10 に記載の方法。

20

【請求項 12】

前記第 2 の処理ガスは、さらに水素ガスを含む、請求項 1 から請求項 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

グラフェン構造体を形成する装置であって、
被処理基板を収容する処理容器と、
前記被処理基板を加熱する加熱機構と、
前記処理容器の天壁を構成する誘電体材料からなるマイクロ波透過板を介して前記処理容器の上に配置された、スロットを有する平面スロットアンテナと、
マイクロ波を前記スロットおよび前記マイクロ波透過板を介して前記処理容器内に導入するマイクロ波導入機構と、

30

前記処理容器内に炭素含有ガスおよび酸化性ガスを含む処理ガスを供給するガス導入機構と、

前記処理容器内を排気する排気機構と、

前記加熱機構、前記マイクロ波導入機構、前記ガス導入機構、および前記排気機構を制御する制御部と

を有し、

前記制御部は、

40

被処理基板が前記処理容器に搬入された後、プラズマを用いずに前記被処理基板を加熱しつつ、炭素含有ガスを含む第 1 の処理ガスを前記被処理基板に供給して前処理を行う工程と、

前記前処理後の前記被処理基板の表面に、炭素含有ガスを含む第 2 の処理ガスのプラズマを用いたプラズマ CVD により前記被処理基板の表面にグラフェン構造体を形成する工程と、

が行われるように、前記加熱機構、前記マイクロ波導入機構、前記ガス導入機構、および前記排気機構を制御する、装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本開示は、グラフェン構造体を形成する方法および装置に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

グラフェンは、1～数十、数百原子層程度のグラファイトの薄膜が基板上に形成されたものである。グラフェン構造体としては、基板に平行に形成された通常のグラフェンの他、数層のグラフェンシートが基板に対して角度をもって典型的には垂直に成長したカーボンナノウォール（以下、CNWとも表記する）が知られている。

【 0 0 0 3 】

グラフェンは、炭素原子の共有結合（ sp^2 結合）によって六員環構造の集合体として構成されたものであり、移動度が $200000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上とシリコン（Si）の100倍以上、電流密度が 10^9 A/cm^2 とCuの1000倍以上という特異な電子特性を示す。

10

【 0 0 0 4 】

このような特性によりグラフェンは、配線、電界効果トランジスタ（FET）チャネル、バリア膜等、CNWはその構造特性から、燃料電池、電界電子放出源、あるいはセンサ等、種々のデバイス材料として注目されている。

【 0 0 0 5 】

グラフェンの形成方法としては、被処理体上に触媒金属層を形成し、触媒金属層の活性化処理を行った後、CVDによりグラフェンを形成するものが提案されており、実施の形態にはCVDの例としてマイクロ波プラズマを用いたCVDが記載されている（特許文献1、2）。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 文献 】特開2013-100205号公報

特開2014-231455号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本開示は、高い被覆性のグラフェン構造体を形成することができるグラフェン構造体を形成する方法および装置を提供する。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本開示の一態様に係る方法は、グラフェン構造体を形成する方法であって、被処理基板を準備する工程と、プラズマを用いずに前記被処理基板を加熱しつつ、炭素含有ガスを含む第1の処理ガスを前記被処理基板に供給して前処理を行う工程と、前記前処理後の前記被処理基板の表面に、炭素含有ガスを含む第2の処理ガスのプラズマを用いたプラズマCVDにより前記被処理基板の表面にグラフェン構造体を形成する工程と、を含み、前記第1の処理ガスに含まれる炭素含有ガスは、炭化水素ガスである。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本開示によれば、高い被覆性のグラフェン構造体を形成することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【 図1 】本開示の一実施形態に係るグラフェン構造体の形成方法を示すフローチャートである。

【 図2A 】本開示の一実施形態に係るグラフェン構造体の形成方法に用いる被処理基板の構造の具体例を示す断面図である。

【 図2B 】本開示の一実施形態に係るグラフェン構造体の形成方法に用いる被処理基板の

50

構造の他の具体例を示す断面図である。

【図 2 C】本開示の一実施形態に係るグラフェン構造体の形成方法に用いる被処理基板の構造のさらに他の具体例を示す断面図である。

【図 3】本開示の一実施形態に係るグラフェン構造体の形成方法のステップ 2 の後の状態を示す断面図である。

【図 4】本開示の一実施形態に係るグラフェン構造体の形成方法により被処理基板上にグラフェン構造体を形成した状態を示す断面図である。

【図 5】本開示の一実施形態に係るグラフェン構造体の形成方法の実施に好適な処理装置の第 1 の例を示す断面図である。

【図 6】本開示の一実施形態に係るグラフェン構造体の形成方法の実施に好適な処理装置の第 2 の例を示す断面図である。

10

【図 7】図 6 の処理装置におけるマイクロ波導入装置の構成を示す構成図である。

【図 8】図 6 の処理装置におけるマイクロ波放射機構を模式的に示す断面図である。

【図 9】図 6 の処理装置における処理容器の天壁部を模式的に示す底面図である。

【図 10】実験例 1 において、前処理の時間を 0 sec、180 sec、600 sec と変化させたときの表面状態を示す A F M 写真である。

【図 11】実験例 1 における前処理の処理時間と R M S の値との関係を示す図である。

【図 12】実験例 1 において、前処理の処理時間が 0 sec、180 sec、600 sec のときの基板表面のラマンスペクトルを示す図である。

【図 13】実験例 2 のプロセスシーケンスを示す図である。

20

【図 14】実験例 2 における前処理時間と D バンド強度（任意単位）との関係を示す図である。

【図 15】実験例 2 において、前処理時間を 10 sec、60 sec、120 sec としたときの表面の S E M 写真である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、添付図面を参照して実施の形態について具体的に説明する。

【0012】

< グラフェン構造体の形成方法の一実施形態 >

最初に、グラフェン構造体の形成方法の一実施形態について説明する。

30

上述した特許文献 1、2 では、結晶性の良好なグラフェンを、極力低い温度で効率よく成長させるため、下地として N i 等のグラフェンの成長を促進する触媒となる触媒金属膜を形成し、触媒金属層を、還元性ガスである H₂ ガスと窒素含有ガスである N₂ ガスのプラズマにより活性化した後、グラフェンをプラズマ C V D (P E - C V D) により成長させている。

【0013】

しかし、引用文献 1、2 には、高い被覆性で基板全面にグラフェンを形成することについては示されていない。

【0014】

一般的な C V D では、核形成と沿面成長により成膜を進行させるが、このとき核形成密度を制御して被覆性を向上させる手法として、プラズマ前処理等による表面活性化を挙げることができる。

40

【0015】

しかし、プラズマ前処理により十分に表面を活性化しようとする、同時に下地に対して強いイオンダメージあるいはチャージアップダメージを与えることが予想される。

【0016】

そこで、発明者らが検討した結果、プラズマ C V D によるグラフェン構造体の成膜に先立って、プラズマを用いずに基板を加熱しつつ、炭素含有ガスを含むガスを基板に供給する前処理を行うことが有効であることを見出した。

【0017】

50

すなわち、グラフェンの成膜の場合、一般的なプラズマ前処理による表面活性化によらなくても、プラズマを用いずに基板を加熱しつつ、炭素含有ガスを含むガスを基板に供給することで核形成が可能であることが見出された。これにより、引き続いて行われるプラズマCVDにおける核形成と沿面成長が促進され、高い被覆性のグラフェン構造体を形成することができる。

【0018】

一実施形態では、上述した特許文献1, 2の活性化された金属触媒による触媒反応を利用した技術とは異なり、一般的な結晶の成長様式に従ってグラフェン構造体の成膜反応を進行させることができる。このため、触媒金属層の形成および活性化処理といった煩雑な工程を省略できるという利点もある。

【0019】

一実施形態のグラフェン構造体の製造方法は、図1に示すように、ステップ1と、ステップ2と、ステップ3とを有する。ステップ1は、被処理基板を準備する工程である。ステップ2は、プラズマを用いずに被処理基板を加熱しつつ、炭素含有ガスを含む第1の処理ガスを被処理基板に供給して前処理を行う工程である。ステップ3は、ステップ2を経た被処理基板の表面に、炭素含有ガスを含む第2の処理ガスを用いたプラズマCVDによりグラフェン構造体を形成する工程である。

【0020】

ステップ1における被処理基板としては、プラズマCVD成膜ができれば特に制限されないが、一般的なCVDと同様、核形成と沿面成長によりグラフェン構造体の成膜を進行させることができる表面を有するものが好ましい。このような観点から、被処理基板としては、表面がプラズマCVDの際に触媒機能を有さないものが好ましい。具体的には、被処理基板としては、半導体や絶縁体が好適である。また、被処理基板として、プラズマCVD工程の際に表面が触媒機能を有さない金属を用いてもよい。

【0021】

図2A～図2Cに被処理基板の具体例を示す。被処理基板300としては典型的には半導体ウエハを挙げることができる。被処理基板300としては、図2A、図2B、図2Cに示すものが例示される。図2Aの例では、被処理基板300は、シリコンのような半導体で形成された半導体基体301のみで構成されている。また、図2Bの例では、被処理基板300は、シリコン等の半導体基体301上にSiO₂膜のような絶縁膜302が形成されている。図2Cの例では、被処理基板300は、シリコン等の半導体基体301上にSiO₂膜のような絶縁膜302およびTa₂N膜やTa膜、TiN膜等のバリア膜303を介してCu膜のような金属膜304が形成されている。金属によってはバリア膜303を省略してもよい。また、バリア膜303を積層膜（例えばTa/Ta₂N）としてもよい。

【0022】

ステップ2においては、被処理基板300を処理容器内に収容し、被処理基板300を所定温度に加熱しつつ、炭素含有ガスを含む第1の処理ガスを被処理基板300に供給する。これにより、図3に示すように、被処理基板300の表面にグラフェン構造体を形成するための核310が形成される。

【0023】

ステップ2に用いられる第1の処理ガスとしては、炭素含有ガスのみであってもよいし、炭素含有ガスの他に水素ガス（H₂ガス）が含まれていてもよい。また、希釈ガスやキャリアガスとしての希ガスを含んでもよい。希ガスとしては、Ar、He、Ne、Kr、Xe等を用いることができる。

【0024】

第1の処理ガスに含まれる炭素含有ガスとしては、反応性の高いものが好ましく、炭化水素ガスが好適である。炭化水素ガスの中でも、不飽和結合を有するものや、炭素数が少ないものが、より反応性が高く好ましい。例えば、炭素数が2で三重結合を有するアセチレン（C₂H₂）や二重結合を有するエチレン（C₂H₄）、炭素数が3で二重結合を有す

10

20

30

40

50

るプロピレン (C_3H_6) を好適に用いることができる。メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8) のような不飽和結合を有さない炭化水素を用いてもよい。

【0025】

H_2 ガスは、核形成を制御するために添加することができる。プラズマ CVD によるグラフェンの成膜においては、以下のような化学平衡式に基づいて、核形成と沿面成長をともなってグラフェンの成膜が進行する。



したがって、 H_2 ガスを添加することにより、グラフェンの核形成を制御することができる。

【0026】

H_2 ガスの添加量は、核生成促進の観点から、炭素含有ガスに対して、体積比率で 30% 以下であることが好ましい。

【0027】

ステップ 2 を実施する際の被処理基板の温度は、300 ~ 1000 が好ましい。より好ましくは、350 ~ 750 である。また、処理容器内の圧力は、1.33 ~ 1330 Pa (0.01 ~ 10 Torr) の範囲が好ましく、1.33 ~ 133 Pa (0.01 ~ 1 Torr) がより好ましい。また、処理時間は 30 sec 以上が好ましく、1 ~ 10 min がより好ましい。

【0028】

このようにステップ 2 の前処理が行われることにより、グラフェン構造体を形成するための核が形成され、核形成密度が制御される。これにより、引き続き行われるステップ 3 のプラズマ CVD によるグラフェン構造体の被覆性を向上させることができる。

【0029】

次のステップ 3 においては、核 310 が形成された被処理基板 300 に対し、炭素含有ガスを含む第 2 の処理ガスのプラズマを作用させることにより、図 4 に示すように、被処理基板 300 上にグラフェン構造体 320 を成長させる。

【0030】

このときのプラズマは特に限定されないが、マイクロ波プラズマ、特に、リモートマイクロ波プラズマを用いることが好ましい。本開示において、リモートマイクロ波プラズマとは、処理容器内にマイクロ波を導入してマイクロ波電界によりプラズマを生成し、プラズマ生成領域から離れた位置に配置された被処理基板 300 にプラズマ生成領域から拡散したプラズマを作用させるプラズマをいう。リモートマイクロ波プラズマを用いることにより比較的低温で炭素含有ガスをグラフェン構造体の成長に適した状態に解離させることができる。

【0031】

この場合、第 2 の処理ガスとして、成膜原料として用いられる炭素含有ガスの他に希ガスを用いることが好ましい。希ガスはプラズマ生成ガスとして用いることができる。すなわち、処理容器内にマイクロ波を導入するとともに希ガスからなるプラズマ生成ガスを導入して、マイクロ波プラズマを生成する。そして、成膜原料ガスである炭素含有ガスをプラズマにより解離させてプラズマ生成領域から離れた被処理基板 300 に供給し、被処理基板 300 上にグラフェン構造体 320 を成長させる。

【0032】

第 2 の処理ガスに含まれる希ガスとしては、Ar、He、Ne、Kr、Xe 等を用いることができるが、これらの中ではプラズマを安定に生成できる Ar が好ましい。

【0033】

第 2 の処理ガスに含まれる炭素含有ガスとしては、例えばエチレン (C_2H_4)、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8)、プロピレン (C_3H_6)、アセチレン (C_2H_2) 等の炭化水素ガス、メタノール (CH_3OH)、エタノール (C_2H_5OH) 等のアルコールガスを用いることができる。なお、ここで用いられる炭素含有ガスは、ステップ 2 で用いられる炭素含有ガスと同じでも異なってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

第2の処理ガスとしては、その他に、水素含有ガス、例えば H_2 ガスを含んでいてもよい。水素含有ガスにより、グラフェン構造体の品質を向上させることができる。また、酸化性ガス、例えば酸素ガス(O_2 ガス)、水蒸気(H_2O ガス)を含んでいてもよい。酸化性ガスによりグラフェン構造体に含まれる欠陥をエッチングして結晶性を高めることができる。

【 0 0 3 5 】

リモートマイクロ波プラズマを用いる場合は、必要とされる解離度に応じて、成膜原料ガスを、プラズマ生成領域と被処理基板近傍領域の間の任意の位置に導入することができる。すなわち、プラズマ生成領域では高エネルギーのプラズマにより解離度が高くなり、被処理基板の近傍領域ではプラズマ生成領域から拡散した低電子温度のプラズマにより、プラズマ生成領域よりも解離度が低くなる。このため、成膜原料ガスの導入位置により成膜原料ガスの解離度を調整することができる。

10

【 0 0 3 6 】

また、リモートマイクロ波プラズマCVDを用いる場合は、被処理基板は、マイクロ波プラズマ生成領域から離れた領域に配置されており、被処理基板へは、プラズマ生成領域から拡散したプラズマが供給される。このため、被処理基板上では低電子温度のプラズマとなり低ダメージであり、かつマイクロ波によりラジカル主体の高密度のプラズマとなる。

【 0 0 3 7 】

グラフェン構造体としては、基板に平行に形成された通常のグラフェンのみであってもよいし、グラフェンに加えて基板に対して角度をもって成長したカーボンナノウォール(CNW)を含んでいてもよい。

20

【 0 0 3 8 】

リモートマイクロ波プラズマを用いた場合のプロセス条件としては、被処理基板の温度が $350 \sim 1000$ (より好ましくは $400 \sim 800$)、マイクロ波パワーが $100 \sim 5000$ Wであることが好ましい。また、処理容器内の圧力は、被処理基板の表面が絶縁体および半導体の場合は、 $1.33 \sim 667$ Pa ($0.01 \sim 5$ Torr)、被処理基板の表面が金属の場合は、 $1.33 \sim 400$ Pa ($0.01 \sim 3$ Torr)であることが好ましい。時間は $1 \sim 200$ minの範囲が好ましい。

【 0 0 3 9 】

本実施形態によれば、プラズマCVDによるグラフェン構造体の成膜に先立って、プラズマを用いずに基板を加熱しつつ、炭素含有ガスを含むガスを基板に供給することにより、被処理基板にグラフェンの核を形成することが可能である。このため、引き続いて行われるプラズマCVDにおいて、核形成と沿面成長が促進され、高い被覆性のグラフェン構造体を形成することができる。したがって、活性化処理された金属触媒層は用いなくてもよい。

30

【 0 0 4 0 】

また、このように、核形成と沿面成長という一般的な結晶の成長様式にしたがってグラフェン構造体を形成するので、上述した特許文献1, 2の活性化された金属触媒による触媒反応を利用する必要はない。

40

【 0 0 4 1 】

なお、ステップ2の前処理工程に先立って、被処理基板表面の清浄化を目的とした表面処理を行ってもよい。表面処理としては、被処理基板を $300 \sim 600$ に加熱しつつ、例えば H_2 ガスまたはArガス+ H_2 ガスを供給する処理を挙げることができる。この際にプラズマを生成してもよい。

【 0 0 4 2 】

< 処理装置 >

次に、上記実施形態に係るグラフェン構造体の形成方法の実施に好適な処理装置の例について説明する。

【 0 0 4 3 】

50

〔処理装置の第１の例〕

図５は、処理装置の第１の例を模式的に示す断面図である。図５に示す処理装置１００は、例えばＲＬＳＡ（登録商標）マイクロ波プラズマ方式のプラズマ処理装置として構成される。

【００４４】

この処理装置１００は、処理容器１と、載置台２と、マイクロ波導入機構３と、ガス供給機構４と、排気部５と、制御部６とを有している。

【００４５】

処理容器１は略円筒状をなしている。処理容器１の底壁１ａの略中央部には円形の開口部１０が形成されており、底壁１ａにはこの開口部１０と連通し、下方に向けて突出する排気室１１が設けられている。処理容器１の側壁には、ウエハＷを搬入出するための搬入出口１７と、この搬入出口１７を開閉するゲートバルブ１８とが設けられている。

【００４６】

載置台２は、処理容器１内に設けられ、被処理基板として例えば半導体ウエハ（以下単にウエハと記す）Ｗを載置する。載置台２は、円板状をなし、Ａ１Ｎ等のセラミックスからなっており、排気室１１の底部中央から上方に延びる円筒状のＡ１Ｎ等のセラミックスからなる支持部材１２により支持されている。載置台２の外縁部にはウエハＷをガイドするためのガイドリング１３が設けられている。また、載置台２の内部には、ウエハＷを昇降するための升降ピン（図示せず）が載置台２の上面に対して突没可能に設けられている。さらに、載置台２の内部には抵抗加熱型のヒータ１４が埋め込まれている。このヒータ１４は、ヒータ電源１５から給電されることにより、載置台２を介してその上のウエハＷを加熱する。また、載置台２には、熱電対（図示せず）が挿入されており、熱電対からの信号に基づいて、ウエハＷの加熱温度を、例えば３００～１０００の範囲の所定の温度に制御可能となっている。さらに、載置台２内のヒータ１４の上方には、ウエハＷと同程度の大きさの電極１６が埋設されており、この電極１６には、高周波バイアス電源１９が電気的に接続されている。この高周波バイアス電源１９から載置台２に、イオンを引き込むための高周波バイアスが印加される。なお、高周波バイアス電源１９はプラズマ処理の特性によっては設けなくてもよい。

【００４７】

マイクロ波導入機構３は、処理容器１内にマイクロ波を導入するためのものであり、処理容器１の上部の開口部に臨むように設けられている。マイクロ波導入機構３は、平面スロットアンテナ２１と、マイクロ波発生部２２と、マイクロ波伝送機構２３とを有している。

【００４８】

平面スロットアンテナ２１は、例えば表面が銀または金メッキされた銅板またはアルミニウム板からなり、マイクロ波を放射するための複数のスロット２１ａが所定パターンで貫通するように形成された構成となっている。スロット２１ａのパターンは、マイクロ波が均等に放射されるように適宜設定される。好適なパターンの例としては、Ｔ字状に配置された２つのスロット２１ａを一对として複数対のスロット２１ａが同心円状に配置されているラジアルラインスロットを挙げることができる。スロット２１ａの長さや配列間隔は、マイクロ波の実効波長（ λ_g ）に応じて適宜決定される。また、スロット２１ａは、円形状、円弧状等の他の形状であってもよい。さらに、スロット２１ａの配置形態は特に限定されず、同心円状のほか、例えば、螺旋状、放射状に配置することもできる。スロット２１ａのパターンは、所望のプラズマ密度分布が得られるマイクロ波放射特性となるように、適宜設定される。

【００４９】

平面スロットアンテナ２１の下方には誘電体からなるマイクロ波透過板２４が処理容器１の上部にリング状に設けられたアッププレート３２に支持されるように設けられている。また、平面スロットアンテナ２１の上には水冷構造のシールド部材２５が設けられている。さらに、シールド部材２５と平面スロットアンテナ２１との間には、遅波材２６が

10

20

30

40

50

設けられている。

【0050】

遅波材26は、真空よりも大きい誘電率を有する誘電体、例えば石英、セラミックス(Al_2O_3)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミドなどの樹脂からなる。遅波材26はマイクロ波の波長を真空中より短くして平面スロットアンテナ21を小さくする機能を有している。なお、マイクロ波透過板24も同様の誘電体で構成されている。

【0051】

マイクロ波透過板24および遅波材26の厚さは、遅波材26、平面スロットアンテナ21、マイクロ波透過板24、およびプラズマで形成される等価回路が共振条件を満たすように調整される。遅波材26の厚さを調整することにより、マイクロ波の位相を調整することができる。平面スロットアンテナ21の接合部が定在波の「はら」になるように厚さを調整することにより、マイクロ波の反射が極小化され、マイクロ波の放射エネルギーが最大となる。また、遅波材26とマイクロ波透過板24を同じ材質とすることにより、マイクロ波の界面反射を防止することができる。

【0052】

マイクロ波発生部22は、マイクロ波を発生させるためのものであり、マイクロ波発振器を有している。マイクロ波発振器は、マグネトロンであってもソリッドステートであってもよい。マイクロ波発振器から発振されるマイクロ波の周波数は、 $300\text{MHz} \sim 10\text{GHz}$ の範囲を用いることができる。例えば、マイクロ波発振器としてマグネトロンを用いることにより周波数が 2.45GHz のマイクロ波を発振することができる。

【0053】

マイクロ波伝送機構23は、マイクロ波発生部22からのマイクロ波を平面スロットアンテナ21に導くためのものである。マイクロ波伝送機構23は、導波管27と、同軸導波管28と、モード変換機構31とを有している。導波管27は、マイクロ波発生部22からマイクロ波を導くものであり、水平方向に延びている。同軸導波管28は、平面スロットアンテナ21の中心から上方に伸びる内導体29およびその外側の外導体30からなる。モード変換機構31は、導波管27と同軸導波管28との間に設けられ、マイクロ波の振動モードを変換するためのものである。マイクロ波発生部22で発生したマイクロ波は、TEモードで導波管27を伝播し、モード変換機構31でマイクロ波の振動モードがTEモードからTEMモードへ変換され、同軸導波管28を介して遅波材26に導かれる。そして、マイクロ波は、遅波材26から平面スロットアンテナ21のスロット21aおよびマイクロ波透過板24を経て処理容器1内に放射される。なお、導波管27の途中には、処理容器1内の負荷(プラズマ)のインピーダンスをマイクロ波発生部22の電源の特性インピーダンスに整合させるチューナ(図示せず)が設けられている。

【0054】

ガス供給機構4は、処理容器1内の載置台の上方位置に上下を仕切るように水平に設けられたシャワープレート41と、シャワープレート41の上方位置に、処理容器1の内壁に沿ってリング状に設けられたシャワーリング42とを有している。

【0055】

シャワープレート41は、格子状に形成されたガス通流部材51と、このガス通流部材51の内部に格子状に設けられたガス流路52と、ガス流路52から下方に延びる多数のガス吐出孔53とを有している。格子状のガス通流部材51の間の部分は貫通孔54となっている。このシャワープレート41のガス流路52には処理容器1の外壁に達するガス供給路55が延びており、このガス供給路55にはガス供給配管56が接続されている。このガス供給配管56は分岐管56a、56b、56c、56dの4つに分岐している。分岐管56aには、水素含有ガスである H_2 ガスを供給する H_2 ガス供給源57が接続されている。分岐管56bには、第1の処理ガスに用いられる炭素含有ガスとしてのアセチレン(C_2H_2)ガスを供給する C_2H_2 ガス供給源58aが接続されている。分岐管56cには、第2の処理ガスに用いられる炭素含有ガスとしてのエチレン(C_2H_4)ガスを供給する C_2H_4 ガス供給源58bが接続されている。分岐管56dには、パージガス等

10

20

30

40

50

として用いられる N_2 ガスを供給する N_2 ガス供給源 59 が接続されている。なお、分岐管 56 a、56 b、56 c、56 d には、図示してはいないが、流量制御用のマスフローコントローラおよびその前後のバルブが設けられている。

【0056】

シャワーリング 42 は、その内部に設けられたリング状のガス流路 66 と、このガス流路 66 に接続されその内側に開口する多数のガス吐出孔 67 とを有しており、ガス流路にはガス供給配管 61 が接続されている。このガス供給配管 61 は分岐管 61 a、61 b、61 c の 3 つに分岐している。分岐管 61 a には、プラズマ生成ガスである希ガスとしての Ar ガスを供給する Ar ガス供給源 62 が接続されている。分岐管 61 b には、欠陥（非グラフェン構造体）をエッチングするための酸化性ガスである O_2 ガスを供給する O_2 ガス供給源 63 が接続されている。分岐管 61 c には、パージガス等として用いられる N_2 ガスを供給する N_2 ガス供給源 64 が接続されている。分岐管 61 a、61 b、61 c には、図示してはいないが、流量制御用のマスフローコントローラおよびその前後のバルブが設けられている。なお、炭素含有ガス、酸化性ガス、希ガスは、これらに限定されず、上述した種々のガスを用いることができる。

【0057】

排気部 5 は、処理容器 1 内を排気するためのものであり、上記排気室 11 と、排気室 11 の側面に設けられた排気配管 81 と、排気配管 81 に接続された真空ポンプおよび圧力制御バルブ等を有する排気装置 82 とを有する。

【0058】

制御部 6 は、典型的にはコンピュータからなり、処理装置 100 の各部を制御するようになっている。制御部 6 は処理装置 100 のプロセスシーケンスおよび制御パラメータであるプロセスレシピを記憶した記憶部や、入力手段およびディスプレイ等を備えており、選択されたプロセスレシピに従って所定の制御を行うことが可能である。

【0059】

このように構成される処理装置 100 により上記実施形態に従ってグラフェン構造体を形成するに際しては、まず、処理容器 1 内に被処理基板としてウエハ W を搬入し、載置台 2 の上に載置する。必要に応じてウエハ W の表面の清浄化を行う。

【0060】

この清浄化処理の好ましい条件は以下のとおりである。

ガス流量： $Ar / H_2 = 0 \sim 2000 / 10 \sim 2000 \text{ sccm}$

圧力： $0.1 \sim 10 \text{ Torr} (13.3 \sim 1333 \text{ Pa})$

ウエハ温度： $300 \sim 600$

時間： $10 \sim 120 \text{ min}$

【0061】

次いで、処理容器 1 内の圧力およびウエハ温度を所定の値に制御し、炭素含有ガスを含む第 1 の処理ガスを被処理基板に供給して、ステップ 2 の前処理を行う。具体的には、第 1 の処理ガスとして、シャワーリング 42 から希ガスである Ar ガスを供給するとともに、シャワープレート 41 から炭素含有ガスとしての C_2H_2 ガスを供給する。このとき、必要に応じて H_2 ガスを供給してもよい。ステップ 2 の前処理により被処理基板の表面にグラフェン構造体の核が形成される。

【0062】

このステップ 2 の前処理の際の好ましい条件は、以下のとおりである。

ガス流量：

Ar ガス = $0 \sim 1000 \text{ sccm}$

C_2H_2 ガス = $0.1 \sim 100 \text{ sccm}$

H_2 ガス = $0 \sim 300 \text{ sccm}$

圧力： $1.33 \sim 133 \text{ Pa} (0.01 \sim 1 \text{ Torr})$

温度： $300 \sim 1000$ （より好ましくは $350 \sim 750$ ）

時間： $1 \sim 10 \text{ min}$

【 0 0 6 3 】

次いで、処理容器 1 内の圧力およびウエハ温度を所定の値に制御し、ステップ 3 のリモートマイクロ波プラズマ C V D によるグラフェン構造体の形成を行う。

【 0 0 6 4 】

具体的には、シャワーリング 4 2 から、プラズマ生成ガスである A r ガスをマイクロ波透過板 2 4 の直下に供給するとともに、マイクロ波発生部 2 2 で発生したマイクロ波を処理容器 1 内に放射させ、プラズマを着火する。マイクロ波発生部 2 2 で発生したマイクロ波は、導波管 2 7、モード変換機構 3 1、同軸導波管 2 8 を介して遅波材 2 6 に導かれ、遅波材 2 6 から平面スロットアンテナ 2 1 のスロット 2 1 a およびマイクロ波透過板 2 4 を経て処理容器 1 内に放射される。

10

【 0 0 6 5 】

マイクロ波は、表面波としてマイクロ波透過板 2 4 の直下領域に広がり、A r ガスによる表面波プラズマが生成され、その領域がプラズマ生成領域となる。

【 0 0 6 6 】

そして、プラズマが着火したタイミングでシャワープレート 4 1 から成膜原料ガスである炭素含有ガスとしての C₂H₄ ガスを供給する。このとき、必要に応じて H₂ ガス、O₂ ガスを供給してもよい。

【 0 0 6 7 】

これらのガスはプラズマ生成領域から拡散したプラズマにより励起されて解離し、シャワープレート 4 1 の下方の載置台 2 上に載置された被処理基板であるウエハ W に供給される。ウエハ W は、プラズマ生成領域とは離れた領域に配置されており、ウエハ W へは、プラズマ生成領域から拡散したプラズマが供給されるため、ウエハ W 上では低電子温度のプラズマとなり低ダメージであり、かつラジカル主体の高密度のプラズマとなる。このようなプラズマにより、核が形成された被処理基板の表面に、核形成と沿面成長という、一般的な結晶の成長様式に従ってグラフェン構造体を形成することができる。

20

【 0 0 6 8 】

このとき、炭素含有ガスとしての C₂H₄ ガスおよび必要に応じて H₂ ガスは、シャワープレート 4 1 からプラズマ生成領域の下方に供給され、拡散したプラズマにより解離されるので、これらガスが過度に解離することを抑制することができる。ただし、これらガスをプラズマ生成領域に供給してもよい。また、プラズマ生成ガスである A r ガスは用いなくともよく、炭素含有ガスである C₂H₄ ガス等をプラズマ生成領域に供給して直接プラズマを着火してもよい。

30

【 0 0 6 9 】

処理装置 1 0 0 におけるリモートマイクロ波プラズマ C V D の際の好ましい条件は、以下のとおりである。

ガス流量：

A r ガス = 0 ~ 2 0 0 0 s c c m

C₂H₄ ガス = 0 . 1 ~ 3 0 0 s c c m

O₂ ガス = 0 ~ 1 0 s c c m

H₂ ガス = 0 ~ 5 0 0 s c c m

40

圧力：

ウエハ表面が絶縁体および半導体の場合

1 . 3 3 ~ 6 6 7 P a (0 . 0 1 ~ 5 T o r r)

ウエハ表面が金属の場合 (触媒機能なし)

1 . 3 3 ~ 4 0 0 P a (0 . 0 1 ~ 3 T o r r)

温度：3 5 0 ~ 1 0 0 0 (より好ましくは 4 0 0 ~ 8 0 0)

マイクロ波パワー：1 0 0 ~ 5 0 0 0 W (より好ましくは 1 0 0 0 ~ 3 5 0 0 W)

時間：1 ~ 2 0 0 m i n

【 0 0 7 0 】

なお、第 1 の処理ガス中の炭素含有ガスと第 2 の処理ガス中の炭素含有ガスとは、同じ

50

ガスであってもよく、例えば両者とも C_2H_2 ガスを用いることができる。その場合には、 C_2H_4 ガス供給源 58b は不要である。

【0071】

[処理装置の第2の例]

図6は、処理装置の第2の例を模式的に示す断面図、図7は図6の処理装置のマイクロ波導入装置の構成を示す構成図、図8は図6の処理装置におけるマイクロ波放射機構を模式的に示す断面図、図9は図6の処理装置における処理容器の天壁部を模式的に示す底面図である。

【0072】

この処理装置200は、処理容器101と、載置台102と、ガス供給機構103と、排気装置104と、マイクロ波導入装置105と、制御部106とを備えている。

10

【0073】

処理容器101は、ウエハWを収容するものであり、例えばアルミニウムおよびその合金等の金属材料によって形成され、略円筒形状をなしており、板状の天壁部111および底壁部113と、これらを連結する側壁部112とを有している。マイクロ波導入装置105は、処理容器101の上部に設けられ、処理容器101内に電磁波（マイクロ波）を導入してプラズマを生成するプラズマ生成手段として機能する。マイクロ波導入装置105については後で詳細に説明する。

【0074】

天壁部111には、マイクロ波導入装置105の後述するマイクロ波放射機構およびガス導入部が嵌め込まれる複数の開口部を有している。側壁部112は、処理容器101に隣接する搬送室（図示せず）との間で被処理基板であるウエハWの搬入出を行うための搬入出口114を有している。搬入出口114はゲートバルブ115により開閉されるようになっている。底壁部113には排気装置104が設けられている。排気装置104は底壁部113に接続された排気管116に設けられ、真空ポンプと圧力制御バルブを備えている。排気装置104の真空ポンプにより排気管116を介して処理容器101内が排気される。処理容器101内の圧力は圧力制御バルブにより制御される。

20

【0075】

載置台102は、処理容器101の内部に配置され、ウエハWを載置する。載置台102は、円板状をなしており、AlN等のセラミックスからなっている。載置台102は、処理容器101の底部中央から上方に延びる円筒状のAlN等のセラミックスからなる支持部材120により支持されている。載置台102の外縁部にはウエハWをガイドするためのガイドリング181が設けられている。また、載置台102の内部には、ウエハWを昇降するための昇降ピン（図示せず）が載置台102の上面に対して突没可能に設けられている。さらに、載置台102の内部には抵抗加熱型のヒータ182が埋め込まれており、このヒータ182はヒータ電源183から給電されることにより載置台102を介してその上のウエハWを加熱する。また、載置台102には、熱電対（図示せず）が挿入されており、熱電対からの信号に基づいて、ウエハWの加熱温度を、例えば350～1000

30

の範囲の所定の温度に制御可能となっている。さらに、載置台102内のヒータ182の上方には、ウエハWと同程度の大きさの電極184が埋設されており、この電極184には、高周波バイアス電源122が電氣的に接続されている。この高周波バイアス電源122から載置台102に、イオンを引き込むための高周波バイアスが印加される。なお、高周波バイアス電源122はプラズマ処理の特性によっては設けなくてもよい。

40

【0076】

ガス供給機構103は、プラズマ生成ガス、およびグラフェン構造体を形成するための原料ガスを処理容器101内に導入するためのものであり、複数のガス導入ノズル123を有している。ガス導入ノズル123は、処理容器101の天壁部111に形成された開口部に嵌め込まれている。ガス導入ノズル123には、ガス供給配管191が接続されている。このガス供給配管191は分岐管191a、191b、191c、191d、191e、191fの6つに分岐している。分岐管191aには、プラズマ生成ガスである希

50

ガスとしての Ar ガスを供給する Ar ガス供給源 192 が接続されている。分岐管 191b には、酸化性ガスである O₂ ガスを供給する O₂ ガス供給源 193 が接続されている。分岐管 191c には、パージガス等として用いられる N₂ ガスを供給する N₂ ガス供給源 194 が接続されている。分岐管 191d には、水素含有ガスである H₂ ガスを供給する H₂ ガス供給源 195 が接続されている。分岐管 191e には、第 1 の処理ガスに用いられる炭素含有ガスとしてのアセチレン (C₂H₂) ガスを供給する C₂H₂ ガス供給源 196 が接続されている。分岐管 191f には、第 2 の処理ガスに用いられる炭素含有ガスとしてのエチレン (C₂H₄) ガスを供給する C₂H₄ ガス供給源 197 が接続されている。なお、分岐管 191a、191b、191c、191d、191e、191f には、図示してはいないが、流量制御用のマスフローコントローラおよびその前後のバルブが設けられている。なお、第 1 の例と同様にシャワープレートを設けて C₂H₄ ガス等をウエハ W に近い位置に供給するようにしてガスの解離を調整することもできる。また、これらのガスを供給するノズルを下方に延ばすことにより同様の効果を得ることができる。

【0077】

マイクロ波導入装置 105 は、前述のように、処理容器 101 の上方に設けられ、処理容器 101 内に電磁波 (マイクロ波) を導入してプラズマを生成するプラズマ生成手段として機能する。図 6 に示すように、マイクロ波導入装置 105 は、天板として機能する処理容器 101 の天壁部 111 と、マイクロ波出力部 130 と、アンテナユニット 140 とを有する。

【0078】

マイクロ波出力部 130 は、マイクロ波を生成するとともに、マイクロ波を複数の経路に分配して出力するものである。マイクロ波出力部 130 は、図 7 に示すように、マイクロ波電源 131 と、マイクロ波発振器 132 と、アンプ 133 と、分配器 134 とを有している。マイクロ波発振器 132 はソリッドステートであり、例えば、860MHz でマイクロ波を発振 (例えば、PLL 発振) させる。なお、マイクロ波の周波数は、860MHz に限らず、2.45GHz、8.35GHz、5.8GHz、1.98GHz 等、700MHz から 10GHz の範囲のものを用いることができる。アンプ 133 は、マイクロ波発振器 132 によって発振されたマイクロ波を増幅するものである。分配器 134 は、アンプ 133 によって増幅されたマイクロ波を複数の経路に分配するものであり、入力側と出力側のインピーダンスを整合させながらマイクロ波を分配する。

【0079】

アンテナユニット 140 は、マイクロ波出力部 130 から出力されたマイクロ波を処理容器 101 に導入するものである。アンテナユニット 140 は、図 7 に示すように、複数のアンテナモジュール 141 を含んでいる。複数のアンテナモジュール 141 は、それぞれ、分配器 134 によって分配されたマイクロ波を処理容器 101 内に導入する。複数のアンテナモジュール 141 の構成は全て同一である。各アンテナモジュール 141 は、分配されたマイクロ波を主に増幅して出力するアンプ部 142 と、アンプ部 142 から出力されたマイクロ波を処理容器 101 内に放射するマイクロ波放射機構 143 とを有する。

【0080】

アンプ部 142 は、位相器 145 と、可変ゲインアンプ 146 と、メインアンプ 147 と、アイソレータ 148 とを有する。位相器 145 は、マイクロ波の位相を変化させる。可変ゲインアンプ 146 は、メインアンプ 147 に入力されるマイクロ波の電力レベルを調整する。メインアンプ 147 は、ソリッドステートアンプとして構成される。アイソレータ 148 は、後述するマイクロ波放射機構 143 のアンテナ部で反射されてメインアンプ 147 に向かう反射マイクロ波を分離する。

【0081】

図 6 に示すように、複数のマイクロ波放射機構 143 は、天壁部 111 に設けられている。また、マイクロ波放射機構 143 は、図 8 に示すように、同軸管 151 と、給電部 155 と、チューナ 154 と、アンテナ部 156 とを有する。同軸管 151 は、筒状をなす外側導体 152 および外側導体 152 内に外側導体 152 と同軸状に設けられた内側導体

10

20

30

40

50

１５３を有し、それらの間にマイクロ波伝送路を有する。

【００８２】

給電部１５５は、アンプ部１４２からの増幅されたマイクロ波をマイクロ波伝送路に給電するものである。給電部１５５には、外側導体１５２の上端部の側方から同軸ケーブルによりアンプ部１４２で増幅されたマイクロ波が導入される。例えば、給電アンテナによりマイクロ波を放射することにより外側導体１５２と内側導体１５３との間のマイクロ波伝送路にマイクロ波電力が給電され、マイクロ波電力がアンテナ部１５６に向かって伝播する。

【００８３】

アンテナ部１５６は、同軸管１５１からのマイクロ波を処理容器１０１内に放射するものであり、同軸管１５１の下端部に設けられている。アンテナ部１５６は、内側導体１５３の下端部に接続された円板状をなす平面アンテナ１６１と、平面アンテナ１６１の上面側に配置された遅波材１６２と、平面アンテナ１６１の下面側に配置されたマイクロ波透過板１６３とを有している。マイクロ波透過板１６３は天壁部１１１に嵌め込まれており、その下面は処理容器１０１の内部空間に露出している。平面アンテナ１６１は、貫通するように形成されたスロット１６１ａを有している。スロット１６１ａの形状は、マイクロ波が効率良く放射されるように適宜設定される。スロット１６１ａには誘電体が挿入されていてもよい。遅波材１６２は、真空よりも大きい誘電率を有する材料によって形成されており、その厚さによりマイクロ波の位相を調整することができ、マイクロ波の放射エネルギーが最大となるようにすることができる。マイクロ波透過板１６３も誘電体で構成されマイクロ波をＴＥモードで効率的に放射することができるような形状をなしている。そして、マイクロ波透過板１６３を透過したマイクロ波は、処理容器１０１内の空間にプラズマを生成する。遅波材１６２およびマイクロ波透過板１６３を構成する材料としては、例えば、石英やセラミックス、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹脂、ポリイミド樹脂等を用いることができる。

【００８４】

チューナ１５４は、負荷のインピーダンスをマイクロ波電源１３１の特性インピーダンスに整合させるものである。チューナ１５４は、スラグチューナを構成している。例えば図８に示すように、チューナ１５４は、２つのスラグ１７１ａ、１７１ｂと、これら２つのスラグをそれぞれ独立して駆動するアクチュエータ１７２と、このアクチュエータ１７２を制御するチューナコントローラ１７３とを有している。スラグ１７１ａ、１７１ｂは、同軸管１５１のアンテナ部１５６よりも基端部側（上端部側）の部分に配置されている。

【００８５】

スラグ１７１ａ、１７１ｂは、板状かつ環状をなし、セラミックス等の誘電体材料で構成され、同軸管１５１の外側導体１５２と内側導体１５３の間に配置されている。また、アクチュエータ１７２は、例えば、内側導体１５３の内部に設けられた、それぞれスラグ１７１ａ、１７１ｂが螺号する２本のねじを回転させることによりスラグ１７１ａ、１７１ｂを個別に駆動する。そして、チューナコントローラ１７３からの指令に基づいて、アクチュエータ１７２によって、スラグ１７１ａ、１７１ｂを上下方向に移動させる。チューナコントローラ１７３は、終端部のインピーダンスが５０になるように、スラグ１７１ａ、１７１ｂの位置を調整する。

【００８６】

メインアンプ１４７と、チューナ１５４と、平面アンテナ１６１とは近接配置している。そして、チューナ１５４と平面アンテナ１６１とは集中定数回路を構成し、かつ共振器として機能する。平面アンテナ１６１の取り付け部分には、インピーダンス不整合が存在するが、チューナ１５４によりプラズマ負荷に対して直接チューニングするので、プラズマを含めて高精度でチューニングすることができる。このため、平面アンテナ１６１における反射の影響を解消することができる。

【００８７】

図９に示すように、本例では、マイクロ波放射機構１４３は７本設けられており、これ

10

20

30

40

50

らに対応するマイクロ波透過板 163 は、均等に六方最密配置になるように配置されている。すなわち、7つのマイクロ波透過板 163 のうち1つは、天壁部 111 の中央に配置され、その周囲に、他の6つのマイクロ波透過板 163 が配置されている。これら7つのマイクロ波透過板 163 は隣接するマイクロ波透過板が等間隔になるように配置されている。また、ガス供給機構 103 の複数のノズル 123 は、中央のマイクロ波透過板の周囲を囲むように配置されている。なお、マイクロ波放射機構 143 の本数は7本に限るものではない。

【0088】

制御部 106 は、典型的にはコンピュータからなり、処理装置 200 の各部を制御するようになっている。制御部 106 は処理装置 200 のプロセスシーケンスおよび制御パラメータであるプロセスレシピを記憶した記憶部や、入力手段およびディスプレイ等を備えており、選択されたプロセスレシピに従って所定の制御を行うことが可能である。

10

【0089】

このように構成される処理装置 200 により上記実施形態に従ってグラフェン構造体を形成するに際しては、まず、処理容器 101 内に、被処理基板として例えば表面が絶縁体、半導体、金属からなるウエハ W を搬入し、載置台 102 の上に載置する。必要に応じてウエハ W の表面の清浄化を行う。

【0090】

この表面処理の好ましい条件は以下のとおりである。

ガス流量： $Ar / H_2 = 0 \sim 2000 / 10 \sim 2000 \text{ sccm}$

20

圧力： $0.1 \sim 10 \text{ Torr} (13.3 \sim 1333 \text{ Pa})$

ウエハ温度： $300 \sim 600$

時間： $10 \sim 120 \text{ min}$

【0091】

次いで、処理容器 101 内の圧力およびウエハ温度を所定の値に制御し、炭素含有ガスを含む第1の処理ガスを被処理基板に供給して、ステップ2の前処理を行う。具体的には、第1の処理ガスとして、ガス導入ノズル 123 から、希ガスである Ar ガスおよび炭素含有ガスとしての C_2H_2 ガスを供給する。このとき、必要に応じて H_2 ガスを供給してもよい。ステップ2により被処理基板の表面にグラフェン構造体の核が形成される。

【0092】

30

ステップ2の前処理の好ましい条件は、以下のとおりである。

ガス流量：

$Ar \text{ ガス} = 0 \sim 1000 \text{ sccm}$

$C_2H_2 \text{ ガス} = 0.1 \sim 100 \text{ sccm}$

$H_2 \text{ ガス} = 0 \sim 300 \text{ sccm}$

圧力： $1.33 \sim 133 \text{ Pa} (0.01 \sim 1 \text{ Torr})$

温度： $300 \sim 1000$ (より好ましくは $350 \sim 750$)

時間： $1 \sim 10 \text{ min}$

【0093】

次いで、処理容器 101 内の圧力およびウエハ温度を所定の値に制御し、ステップ3のリモートマイクロ波プラズマ CVD によるグラフェン構造体の形成を行う。

40

【0094】

具体的には、ガス導入ノズル 123 から、プラズマ生成ガスである Ar ガスを処理容器 101 の天壁部 111 の直下に供給するとともに、処理容器 101 内にマイクロ波を放射させ、プラズマを着火する。放射されたマイクロ波は、マイクロ波導入装置 105 のマイクロ波出力部 130 から複数の分配して出力されたマイクロ波を、アンテナユニット 140 の複数のアンテナモジュール 141 に導いて、これらのマイクロ波放射機構 143 から放射されたものである。

【0095】

各アンテナモジュール 141 では、マイクロ波は、ソリッドステートアンプを構成する

50

メインアンプ 147 で個別に増幅され、各マイクロ波放射機構 143 に給電され、同軸管 151 を伝送されてアンテナ部 156 に至る。その際に、マイクロ波は、チューナ 154 のスラグ 171 a およびスラグ 171 b によりインピーダンスが自動整合される。このため、マイクロ波は、電力反射が実質的にない状態で、チューナ 154 からアンテナ部 156 の遅波材 162 を経て平面アンテナ 161 のスロット 161 a から放射される。そして、マイクロ波は、さらにマイクロ波透過板 163 を透過し、プラズマに接するマイクロ波透過板 163 の表面（下面）を伝送されて表面波を形成する。各アンテナ部 156 からの電力は、処理容器 101 内で空間合成され、天壁部 111 の直下領域に Ar ガスによる表面波プラズマが生成され、その領域がプラズマ生成領域となる。

【0096】

そして、プラズマが着火したタイミングでガス導入ノズル 123 から成膜原料ガスである炭素含有ガスとしての C_2H_4 ガスを供給する。このとき、必要に応じて H_2 ガス、 O_2 ガスを供給してもよい。

【0097】

これらのガスはプラズマにより励起されて解離し、載置台 102 上に載置された被処理基板であるウエハ W に供給される。ウエハ W は、プラズマ生成領域とは離れた領域に配置されており、ウエハ W へは、プラズマ生成領域から拡散したプラズマが供給されるため、ウエハ W 上では低電子温度のプラズマとなり低ダメージであり、かつラジカル主体の高密度のプラズマとなる。このようなプラズマにより、核形成と沿面成長という、一般的な結晶の成長様式に従ってグラフェン構造体を形成することができる。

【0098】

本例では、炭素含有ガスとしての C_2H_4 ガスおよび必要に応じて H_2 ガスは、プラズマ生成領域に供給されて解離される。しかし、第 1 の例と同様のシャワープレートを用いたり、ガス導入ノズルを延ばしたりして、 C_2H_4 ガスおよび必要に応じて H_2 ガスをプラズマ生成領域から拡散したプラズマで解離させて解離を抑制させてもよい。また、プラズマ生成ガスである Ar ガスは用いなくともよく、炭素含有ガスである C_2H_4 ガス等をプラズマ生成領域に供給して直接プラズマを着火してもよい。

【0099】

本例の処理装置 200 では、複数に分配されたマイクロ波を、ソリッドステートアンプを構成するメインアンプ 147 で個別に増幅し、複数のアンテナ部 156 から個別に処理容器 101 内に導入して表面波を形成後、これらを空間で合成してマイクロ波プラズマを生成する。このため、大型のアイソレータや合成器が不要となり、コンパクトである。さらに、メインアンプ 147、チューナ 154 および平面アンテナ 161 が近接して設けられ、チューナ 154 と平面アンテナ 161 とは集中定数回路を構成し、かつ共振器として機能する。これにより、インピーダンス不整合が存在する平面スロットアンテナ取り付け部分においてチューナ 154 によりプラズマを含めて高精度でチューニングすることができるので、反射の影響を確実に解消して高精度のプラズマ制御が可能となる。また、複数のマイクロ波透過板 163 が設けられることから、第 1 の例の処理装置における単一のマイクロ波透過板 24 に比べて、トータルの面積を小さくすることができる。このため、プラズマを安定的に着火および放電させるために必要なマイクロ波のパワーを小さくすることができる。

【0100】

処理装置 200 におけるリモートマイクロ波プラズマ CVD の際の好ましい条件は、基本的に第 1 の例と同じであるが、項目によっては、より好ましい条件が異なっており、以下のとおりである。

ガス流量：

Ar ガス = 0 ~ 2000 sccm

C_2H_4 ガス = 0.1 ~ 300 sccm

O_2 ガス = 0.1 ~ 10 sccm

H_2 ガス = 0 ~ 500 sccm

10

20

30

40

50

圧力：

ウエハ表面が絶縁体および半導体の場合

1.33 ~ 667 Pa (0.01 ~ 5 Torr)

ウエハ表面が金属の場合（触媒機能なし）

1.33 ~ 400 Pa (0.01 ~ 3 Torr)

温度：350 ~ 1000（より好ましくは400 ~ 800）

マイクロ波パワー：トータルで100 ~ 5000 W（より好ましくは
1000 ~ 3500 W）

時間：1 ~ 200 min

【0101】

なお、本例の装置においても、第1の処理ガス中の炭素含有ガスと第2の処理ガス中の炭素含有ガスとは、同じガスであってもよく、例えば両者ともC₂H₂ガスを用いることができる。その場合には、C₂H₄ガス供給源197は不要である。

【0102】

<実験例>

以下、実験例について説明する。

【0103】

[実験例1]

ここでは、被処理基板として、ベアSi基板を準備し、プラズマCVDによるグラフェン構造体の成膜に先立って行われる前処理の効果を確認した。第1の処理ガスとして、C₂H₂ガス、H₂ガス、およびArガスを用い、流量をそれぞれ、1 sccm、0.1 sccm、50 sccmとした。また、圧力：0.4 Torr、基板温度：700とし、処理時間を0 sec（処理なし）、180 sec、600 secと変化させた。

【0104】

図10は、これらの表面状態を示すAFM写真である。図10に示すように、処理を行わない場合（0 sec）は、表面粗さRMSが0.095 nmであったのに対し、処理時間180 sec、600 secでは、それぞれRMSが0.098 nm、0.103 nmとRMSの値が大きくなった。図11にこのときの処理時間とRMSの値との関係を示すが、この図に示すように、処理時間の長時間化にともないRMSの値が増加していることがわかる。また、図12に処理時間が0 sec、180 sec、600 secのときの基板表面のラマンスペクトルを示すが、図12から処理時間の長時間化にともないラマンスペクトルのバックグラウンド強度が増加していることがわかる。

【0105】

これらの結果は、プラズマCVDに先立って、炭素含有ガスを含む処理ガスで処理することにより、基板表面に微結晶あるいは明確な構造をもたないカーボンが存在している可能性を示唆している。

【0106】

[実験例2]

ここでは、被処理基板であるSi基板に対し、図5に示す第1の例の処理装置を用いて、表面処理および前処理を行った後、プラズマCVDによりグラフェン構造体を形成した。表面処理およびプラズマCVDは条件を固定して実施し、前処理の際の時間を変化させた。

【0107】

製造条件としては、基板温度：700、圧力：0.4 Torrに固定し、他の条件は以下の通りとした。この際のプロセスシーケンスをまとめて図13に示す。

・表面処理

Arガス：35 sccm

H₂ガス：2 sccm

マイクロ波パワー：300 W

時間：10 min

・ 前処理

Ar ガス：50 sccm

H₂ ガス：0.1 sccmC₂H₂ ガス：1 sccm

時間：10～600 sec

・ プラズマ CVD

Ar ガス：50 sccm

H₂ ガス：0.1 sccmC₂H₂ ガス：1 sccm

マイクロ波パワー：425 W

時間：1.5 min

10

【0108】

各条件で形成されたグラフェン構造体について、ラマンスペクトルのDバンド強度により成膜量を把握した（成膜量の増加にともないDバンド強度が増加する）。図14は、前処理時間とDバンド強度（任意単位）との関係を示す図である。この図に示すように、前処理時間の増加とともに、Dバンド強度、すなわち成膜量が増加していることが確認された。また、図15に、前処理時間を10 sec、60 sec、120 secとしたときの表面のSEM写真を示すが、SEM写真から前処理時間の増加とともに被覆率（カバレッジ）が向上することがわかる。以上の結果は、前処理時間の増加とともに、グラフェン構造体の核生成密度が増加することを示唆している。

20

【0109】

< 他の適用 >

以上、実施形態について説明したが、今回開示された実施形態は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の特許請求の範囲およびその主旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。

【0110】

例えば、プラズマ CVD はマイクロ波プラズマ CVD に限らない。また、リモートマイクロ波プラズマ CVD を行うための処理装置は上記例に限らず、種々のタイプの処理装置を用いることができる。

【0111】

また、グラフェン構造体を形成するための被処理基板として、Si 等の半導体をベースとした半導体ウエハを例にとって説明したが、これに限るものではない。

30

【符号の説明】

【0112】

1, 101; 処理容器

2, 102; 載置台

3; マイクロ波導入機構

4, 103; ガス供給機構

5; 排気部

6, 106; 制御部

82, 104; 排気装置

100, 200; 処理装置

105; マイクロ波導入装置

300; 被処理基板

301; 半導体基体

302; 絶縁膜

303; バリア膜

304; 金属膜

310; 核

320; グラフェン構造体

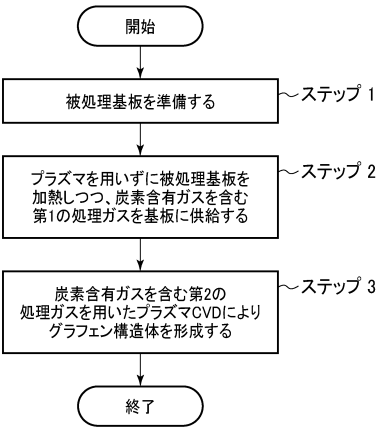
40

50

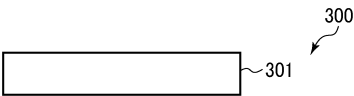
W ; ウエハ

【図面】

【図 1】



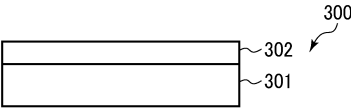
【図 2 A】



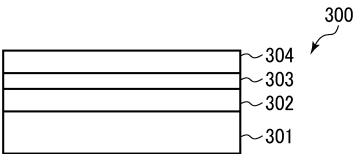
10

20

【図 2 B】



【図 2 C】

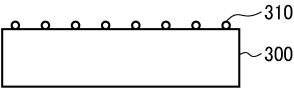


30

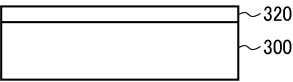
40

50

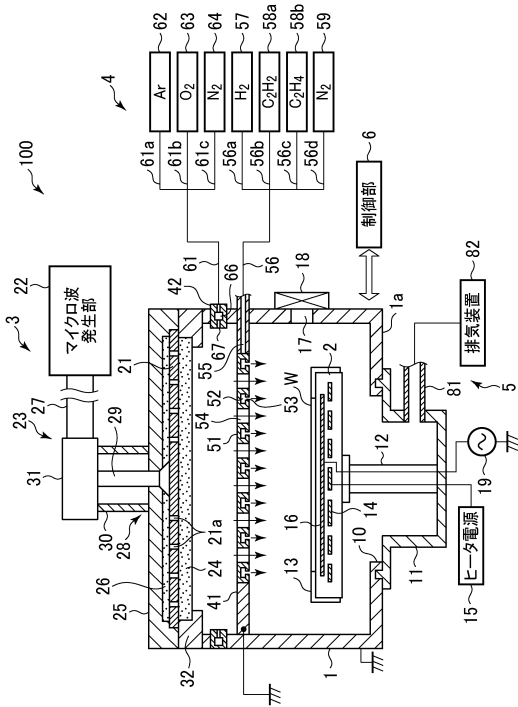
【図 3】



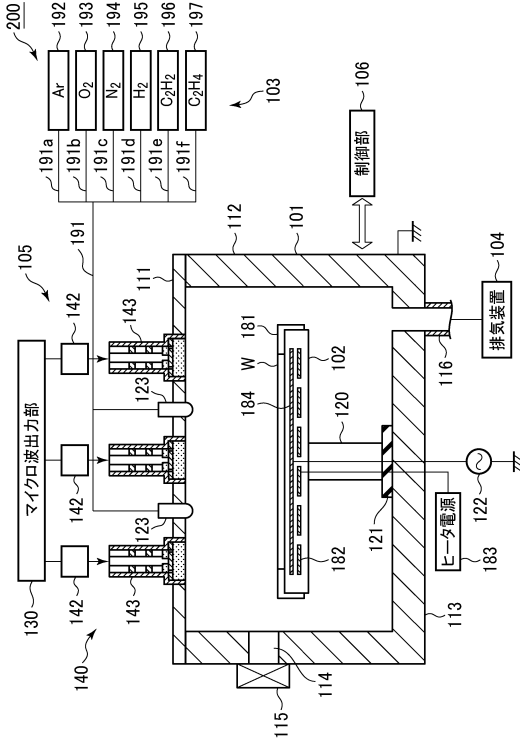
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

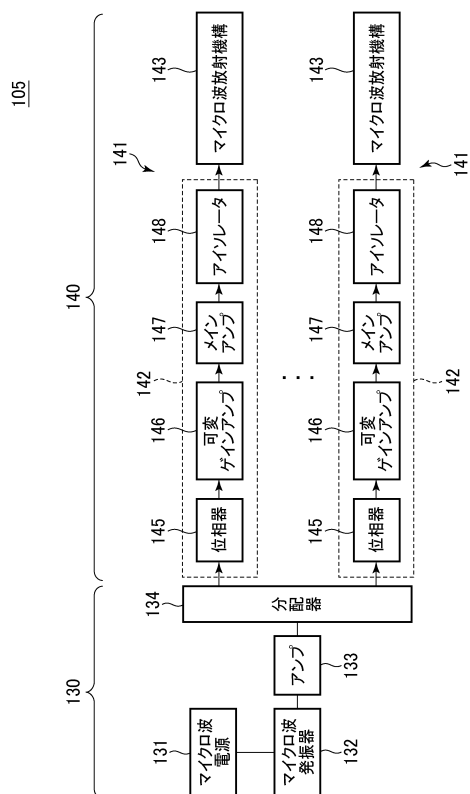
20

30

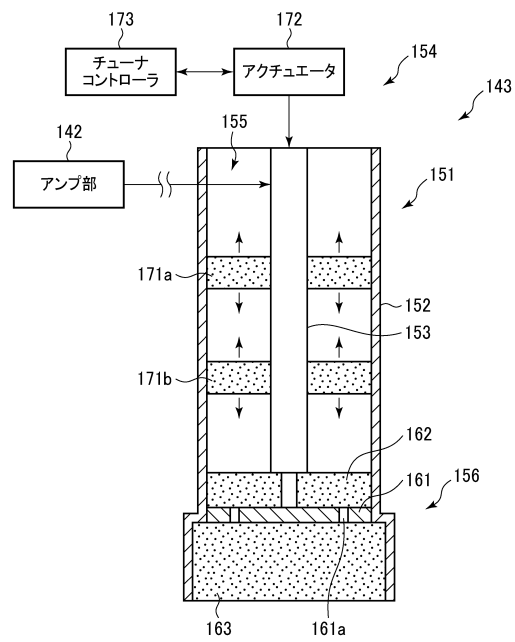
40

50

【圖 7】



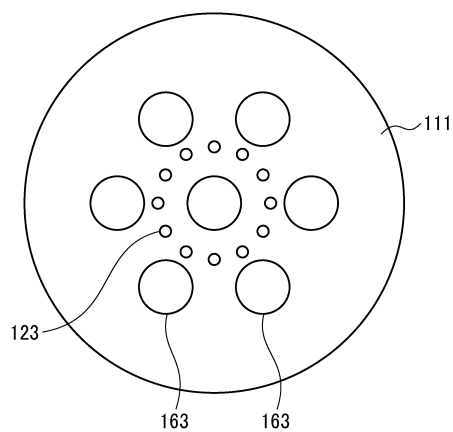
【圖 8】



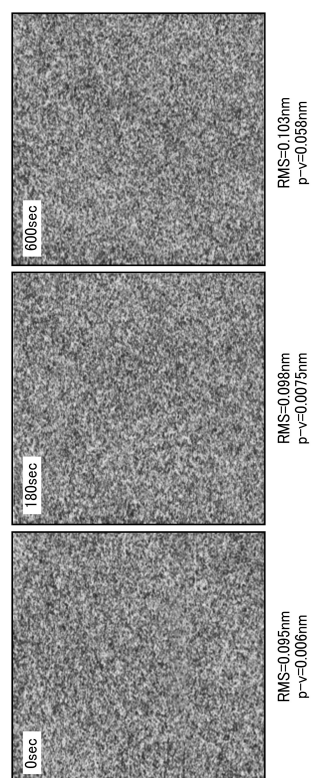
10

20

【圖 9】



【 図 1 0 】

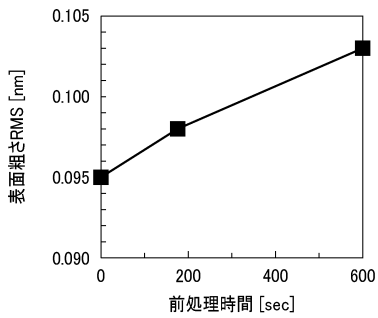


30

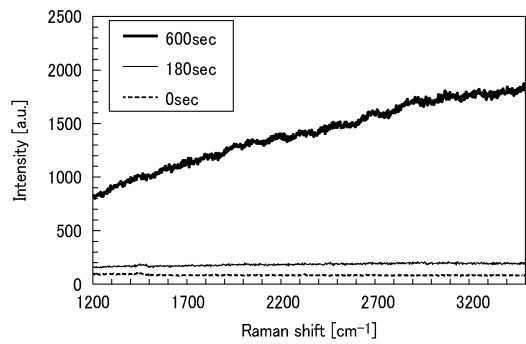
40

50

【 図 1 1 】



【 図 1 2 】

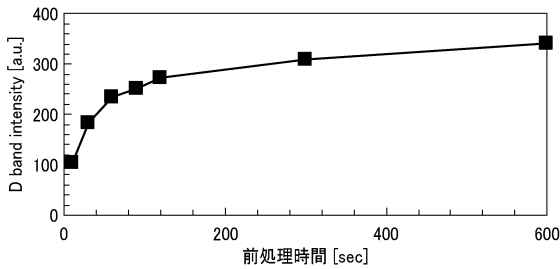


10

【 図 1 3 】

	表面処理 10min	前処理 10~600sec	プラズマCVD 1.5min
Ar	35sccm	50sccm	
H ₂	2sccm	0.1sccm	
C ₂ H ₂	0sccm	1sccm	
マイクロ波 パワー	300W		425W

【 図 1 4 】



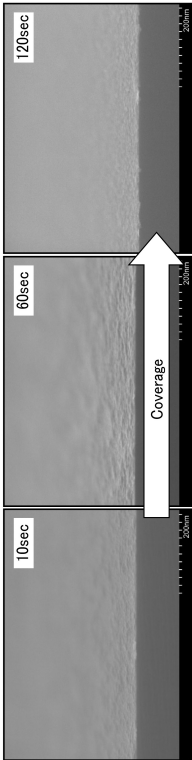
20

30

40

50

【 15 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内

審査官 神 崎 賢一

(56)参考文献 特表 2 0 1 7 - 5 2 1 3 3 9 (J P , A)

特表 2 0 1 6 - 5 2 0 0 3 2 (J P , A)

特開 2 0 1 3 - 1 0 0 2 0 5 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 2 3 1 4 5 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 1 6 / 2 6

C 2 3 C 1 6 / 0 2

C 0 1 B 3 2 / 1 8 6

H 0 1 L 2 1 / 2 0 5

H 0 5 H 1 / 4 6