



등록특허 10-2650973



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월26일  
(11) 등록번호 10-2650973  
(24) 등록일자 2024년03월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C23C 16/26* (2006.01) *C01B 32/186* (2017.01)  
*C23C 16/02* (2006.01) *C23C 16/511* (2006.01)  
*H01J 37/32* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C23C 16/26* (2013.01)  
*C01B 32/186* (2017.08)
- (21) 출원번호 10-2021-7032269
- (22) 출원일자(국제) 2020년02월26일  
심사청구일자 2021년10월07일
- (85) 번역문제출일자 2021년10월07일
- (65) 공개번호 10-2021-0136093
- (43) 공개일자 2021년11월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/007748
- (87) 국제공개번호 WO 2020/189202  
국제공개일자 2020년09월24일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2019-049093 2019년03월15일 일본(JP)

- (56) 선행기술조사문현  
JP2009152576 A  
JP2017521339 A\*  
JP2016520032 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 13 항

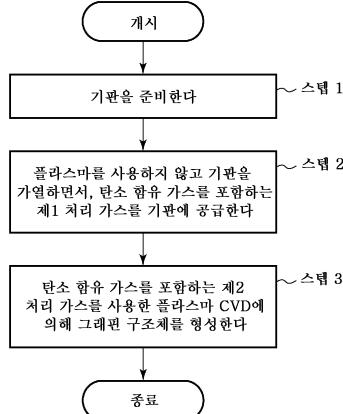
심사관 : 정석환

(54) 발명의 명칭 **그래핀 구조체를 형성하는 방법 및 장치**

**(57) 요 약**

그래핀 구조체를 형성하는 방법은, 기판을 준비하는 것과, 플라스마를 사용하지 않고 기판을 가열하면서, 탄소 함유 가스를 포함하는 제1 처리 가스를 기판에 공급해서 전처리를 행하는 것과, 전처리 후의 기판의 표면에, 탄소 함유 가스를 포함하는 제2 처리 가스의 플라스마를 사용한 플라스마 CVD에 의해 기판의 표면에 그래핀 구조체를 형성하는 것을 포함한다.

**대 표 도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*C23C 16/02* (2013.01)

*C23C 16/511* (2013.01)

*H01J 37/32238* (2013.01)

*H01J 37/32724* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

그래핀 구조체를 형성하는 방법이며,

기판을 준비하는 것과,

플라스마를 사용하지 않고 상기 기판을 가열하면서, 탄소 함유 가스를 포함하는 제1 처리 가스를 상기 기판에 공급해서 전처리를 행하는 것과,

상기 전처리 후의 상기 기판의 표면에, 탄소 함유 가스를 포함하는 제2 처리 가스의 플라스마를 사용한 플라스마 CVD에 의해 상기 기판의 표면에 그래핀 구조체를 형성하는 것을 포함하고,

상기 제1 처리 가스에 포함되는 탄소 함유 가스는, 탄화수소 가스인, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전처리는, 처리 시간이 30sec 이상인, 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 전처리는, 처리 시간이 1 내지 10min의 범위인, 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 전처리는, 상기 기판을 300 내지 1000°C의 범위의 온도에서 가열하면서 행하는, 방법.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 탄화수소 가스는, 불포화 결합을 갖는, 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1 처리 가스는, 수소 가스를 더 포함하는, 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1 처리 가스에 포함되는 탄소 함유 가스와, 상기 제2 처리 가스에 포함되는 탄소 함유 가스는 동일한 가스인, 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 그래핀 구조체를 형성하는 것은, 상기 기판의 표면이 촉매 기능을 갖지 않는 상태에서 상기 그래핀 구조체를 형성하는, 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 기판은, 그 표면이 절연체, 반도체 또는 활성화 처리되어 있지 않은 금속인, 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 플라스마 CVD는, 리모트 마이크로파 플라스마 CVD인, 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 그래핀 구조체를 형성하는 것은, 상기 기판의 온도를 350 내지 1000°C, 마이크로파 파워를 100 내지 5000W, 시간을 1 내지 200min의 범위로 해서 행하여지는, 방법.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 제2 처리 가스는, 수소 가스를 더 포함하는, 방법.

### 청구항 14

그래핀 구조체를 형성하는 장치이며,

기판을 수용하는 처리 용기와,

상기 기판을 가열하는 가열 기구와,

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

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

상기 처리 용기 내에 탄소 함유 가스 및 산화성 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하는 가스 도입 기구와,

상기 처리 용기 내를 배기하는 배기 기구와,

상기 가열 기구, 상기 마이크로파 도입 기구, 상기 가스 도입 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는 제어부를 갖고,

상기 제어부는,

상기 기판이 상기 처리 용기에 반입된 후, 플라스마를 사용하지 않고 상기 기판을 가열하면서, 탄소 함유 가스를 포함하는 제1 처리 가스를 상기 기판에 공급해서 전처리를 행하는 것과,

상기 전처리 후의 상기 기판의 표면에, 탄소 함유 가스를 포함하는 제2 처리 가스의 플라스마를 사용한 플라스마 CVD에 의해 상기 기판의 표면에 그래핀 구조체를 형성하는 것

이 행해지도록, 상기 가열 기구, 상기 마이크로파 도입 기구, 상기 가스 도입 기구 및 상기 배기 기구를 제어하는, 장치.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는, 그래핀 구조체를 형성하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

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

[0003] 그래핀은, 탄소 원자의 공유 결합( $sp^2$  결합)에 의해 육원환 구조의 집합체로서 구성된 것이며, 이동도가  $20000cm^2/Vs$  이상으로 실리콘(Si)의 100배 이상, 전류 밀도가  $10^9 A/cm^2$ 로 Cu의 1000배 이상이라는 특이한 전자 특성을 나타낸다.

[0004] 이러한 특성에 의해 그래핀은, 배선, 전계 효과 트랜지스터(FET) 채널, 배리어막 등, CNW는 그 구조 특성으로부터, 연료 전지, 전계 전자 방출원, 혹은 센서 등, 다양한 디바이스 재료로서 주목받고 있다.

[0005] 그래핀의 형성 방법으로서는, 피처리체 상에 촉매 금속층을 형성하고, 촉매 금속층의 활성화 처리를 행한 후, CVD에 의해 그래핀을 형성하는 것이 제안되어 있으며, 특히문현 1, 2의 실시 형태에는 CVD의 예로서 마이크로파 플라스마를 사용한 CVD가 기재되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2013-100205호 공보  
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2014-231455호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0007] 본 개시는, 높은 피복성의 그래핀 구조체를 형성할 수 있는 그래핀 구조체를 형성하는 방법 및 장치를 제공한다.

#### 과제의 해결 수단

- [0008] 본 개시의 일 양태에 따른 방법은, 그래핀 구조체를 형성하는 방법이며, 기판을 준비하는 것과, 플라스마를 사용하지 않고 상기 기판을 가열하면서, 탄소 함유 가스를 포함하는 제1 처리 가스를 상기 기판에 공급해서 전처리를 행하는 것과, 상기 전처리 후의 상기 기판의 표면에, 탄소 함유 가스를 포함하는 제2 처리 가스의 플라스마를 사용한 플라스마 CVD에 의해 상기 기판의 표면에 그래핀 구조체를 형성하는 것을 포함한다.

### 발명의 효과

- [0009] 본 개시에 의하면, 높은 피복성의 그래핀 구조체를 형성할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 개시의 일 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법을 나타내는 흐름도이다.  
 도 2a는 본 개시의 일 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법에 사용하는 기판의 구조의 구체예를 도시하는 단면도이다.  
 도 2b는 본 개시의 일 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법에 사용하는 기판의 구조의 다른 구체예를 도시하는 단면도이다.  
 도 2c는 본 개시의 일 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법에 사용하는 기판의 구조의 또 다른 구체예를 도시하는 단면도이다.  
 도 3은 본 개시의 일 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법의 스텝 2 후의 상태를 도시하는 단면도이다.  
 도 4는 본 개시의 일 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법에 의해 기판 상에 그래핀 구조체를 형성한 상태를 도시하는 단면도이다.  
 도 5는 본 개시의 일 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법의 실시에 적합한 처리 장치의 제1 예를 도시하는 단면도이다.  
 도 6은 본 개시의 일 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법의 실시에 적합한 처리 장치의 제2 예를 도시하는 단면도이다.

도 7은 도 6의 처리 장치에서의 마이크로파 도입 장치의 구성을 도시하는 구성도이다.

도 8은 도 6의 처리 장치에서의 마이크로파 방사 기구를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

도 9는 도 6의 처리 장치에서의 처리 용기의 천장 벽부를 모식적으로 도시하는 저면도이다.

도 10은 실험예 1에서, 전처리의 시간을 0sec, 180sec, 600sec으로 변화시켰을 때의 표면 상태를 나타내는 AFM 사진이다.

도 11은 실험예 1에서의 전처리의 처리 시간과 RMS의 값의 관계를 도시하는 도면이다.

도 12는 실험 예 1에서, 전처리의 처리 시간이 0sec, 180sec, 600sec 일 때의 기판 표면의 라만 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 13은 실험 예 2의 프로세스 시퀀스를 도시하는 도면이다.

도 14는 실험 예 2에서의 전처리 시간과 D 밴드 강도(임의 단위)의 관계를 도시하는 도면이다.

도 15는 실험 예 2에서, 전처리 시간을 10sec, 60sec, 120sec으로 했을 때의 표면의 SEM 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 첨부 도면을 참조하여 실시 형태에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0012] <그래핀 구조체의 형성 방법의 일 실시 형태>
- [0013] 최초로, 그래핀 구조체의 형성 방법의 일 실시 형태에 대해서 설명한다.
- [0014] 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 H<sub>2</sub> 가스와 질소 함유 가스인 N<sub>2</sub> 가스의 플라스마에 의해 활성화한 후, 그래핀을 플라스마 CVD(PE-CVD)에 의해 성장시키고 있다.
- [0015] 그러나, 인용 문헌 1, 2에는, 높은 피복성으로 기판 전체면에 그래핀을 형성하는 것에 대해서는 나타나 있지 않다.
- [0016] 일반적인 CVD에서는, 핵 형성과 연면 성장에 의해 성막을 진행시키는데, 이때 핵 형성 밀도를 제어해서 피복성을 향상시키는 방법으로서, 플라스마 전처리 등에 의한 표면 활성화를 들 수 있다.
- [0017] 그러나, 플라스마 전처리에 의해 충분히 표면을 활성화하고자 하면, 동시에 하지에 대하여 강한 이온 대미지 또는 차지 업 대미지를 끼칠 것이 예상된다.
- [0018] 그래서, 발명자들이 검토한 결과, 플라스마 CVD에 의한 그래핀 구조체의 성막에 앞서, 플라스마를 사용하지 않고 기판을 가열하면서, 탄소 함유 가스를 포함하는 가스를 기판에 공급하는 전처리를 행하는 것이 유효한 것을 알아내었다.
- [0019] 즉, 그래핀의 성막의 경우, 일반적인 플라스마 전처리에 의한 표면 활성화에 의하지 않아도, 플라스마를 사용하지 않고 기판을 가열하면서, 탄소 함유 가스를 포함하는 가스를 기판에 공급함으로써 핵 형성이 가능한 것을 알아내었다. 이에 의해, 계속해서 행하여지는 플라스마 CVD에서의 핵 형성과 연면 성장이 촉진되어, 높은 피복성의 그래핀 구조체를 형성할 수 있다.
- [0020] 일 실시 형태에서는, 상술한 특허문헌 1, 2의 활성화된 금속 촉매에 의한 촉매 반응을 이용한 기술과는 달리, 일반적인 결정의 성장 양식에 따라서 그래핀 구조체의 성막 반응을 진행시킬 수 있다. 이 때문에, 촉매 금속층의 형성 및 활성화 처리와 같은 번잡한 공정을 생략할 수 있다는 이점도 있다.
- [0021] 일 실시 형태의 그래핀 구조체의 제조 방법은, 도 1에 도시한 바와 같이, 스텝 1과, 스텝 2와, 스텝 3을 갖는다. 스텝 1은 기판을 준비하는 공정이다. 스텝 2는 플라스마를 사용하지 않고 기판을 가열하면서, 탄소 함유 가스를 포함하는 제1 처리 가스를 기판에 공급해서 전처리를 행하는 공정이다. 스텝 3은, 스텝 2를 거친 기판의 표면에, 탄소 함유 가스를 포함하는 제2 처리 가스를 사용한 플라스마 CVD에 의해 그래핀 구조체를 형성하는 공정이다.
- [0022] 스텝 1에서의 기판으로서는, 플라스마 CVD 성막을 할 수 있으면 특별히 제한되지 않지만, 일반적인 CVD와 마찬가지로, 핵 형성과 연면 성장에 의해 그래핀 구조체의 성막을 진행시킬 수 있는 표면을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 기판으로서는, 표면이 플라스마 CVD 시에 촉매 기능을 갖지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 기판으로서는 반도체나 절연체가 적합하다. 또한, 기판으로서, 플라스마 CVD 공정 시에 표면이 촉매 기능을 갖지 않는 금속을 사용해도 된다.
- [0023] 도 2a 내지 도 2c에 기판의 구체예를 도시한다. 기판(300)으로서는 전형적으로는 반도체 웨이퍼를 들 수 있다. 기판(300)으로서는, 도 2a, 도 2b, 도 2c에 도시하는 것이 예시된다. 도 2a의 예에서는, 기판(300)은, 실리콘과 같은 반도체로 형성된 반도체 기체(301)만으로 구성되어 있다. 또한, 도 2b의 예에서는, 기판(300)은, 실리콘 등의 반도체 기체(301) 상에 SiO<sub>2</sub>막과 같은 절연막(302)이 형성되어 있다. 도 2c의 예에서는, 기판(300)은,

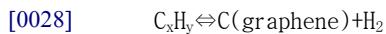
실리콘 등의 반도체 기체(301) 상에  $\text{SiO}_2$ 막과 같은 절연막(302) 및  $\text{TaN}$ 막이나  $\text{Ta}$ 막,  $\text{TiN}$ 막 등의 배리어막(303)을 개재해서  $\text{Cu}$ 막과 같은 금속막(304)이 형성되어 있다. 금속에 따라서는 배리어막(303)을 생략해도 된다. 또한, 배리어막(303)을 적층막(예를 들어  $\text{Ta/TaN}$ )으로 해도 된다.

[0024] 스텝 2에서는, 기판(300)을 처리 용기 내에 수용하여, 기판(300)을 소정 온도로 가열하면서, 탄소 함유 가스를 포함하는 제1 처리 가스를 기판(300)에 공급한다. 이에 의해, 도 3에 도시한 바와 같이, 기판(300)의 표면에 그래핀 구조체를 형성하기 위한 핵(310)이 형성된다.

[0025] 스텝 2에 사용되는 제1 처리 가스로서는, 탄소 함유 가스만이어도 되고, 탄소 함유 가스 이외에 수소 가스( $\text{H}_2$  가스)가 포함되어 있어도 된다. 또한, 희석 가스나 캐리어 가스로서의 희가스를 포함하고 있어도 된다. 희가스로서는,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  등을 사용할 수 있다.

[0026] 제1 처리 가스에 포함되는 탄소 함유 가스로서는, 반응성이 높은 것이 바람직하고, 탄화수소 가스가 적합하다. 탄화수소 가스 중에서도, 불포화 결합을 갖는 것이나 탄소수가 적은 것이, 보다 반응성이 높아 바람직하다. 예를 들어, 탄소수가 2이고 삼중 결합을 갖는 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ )이나 이중 결합을 갖는 에틸렌( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 탄소수가 3이고 이중 결합을 갖는 프로필렌( $\text{C}_3\text{H}_6$ )을 적합하게 사용할 수 있다. 메탄( $\text{CH}_4$ ), 에탄( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), 프로판( $\text{C}_3\text{H}_8$ )과 같은 불포화 결합을 갖지 않는 탄화수소를 사용해도 된다.

[0027]  $\text{H}_2$  가스는, 핵 형성을 제어하기 위해서 첨가할 수 있다. 플라스마 CVD에 의한 그래핀의 성막에 있어서는, 이하와 같은 화학 평형식에 기초하여, 핵 형성과 연면 성장을 수반해서 그래핀의 성막이 진행한다.



[0029] 따라서,  $\text{H}_2$  가스를 첨가함으로써, 그래핀의 핵 형성을 제어할 수 있다.

[0030]  $\text{H}_2$  가스의 첨가량은, 핵 생성 촉진의 관점에서, 탄소 함유 가스에 대하여 체적 비율로 300% 이하인 것이 바람직하다.

[0031] 스텝 2를 실시할 때의 기판의 온도는, 300 내지 1000°C가 바람직하다. 보다 바람직하게는 350 내지 750°C이다. 또한, 처리 용기 내의 압력은, 1.33 내지 1330Pa(0.01 내지 10Torr)의 범위가 바람직하고, 1.33 내지 133Pa(0.01 내지 1Torr)이 보다 바람직하다. 또한, 처리 시간은 30sec 이상이 바람직하고, 1 내지 10min이 보다 바람직하다.

[0032] 이렇게 스텝 2의 전처리가 행해짐으로써, 그래핀 구조체를 형성하기 위한 핵이 형성되어, 핵 형성 밀도가 제어된다. 이에 의해, 계속해서 행하여지는 스텝 3의 플라스마 CVD에 의한 그래핀 구조체의 회복성을 향상시킬 수 있다.

[0033] 다음의 스텝 3에는, 핵(310)이 형성된 기판(300)에 대하여, 탄소 함유 가스를 포함하는 제2 처리 가스의 플라스마를 작용시킴으로써, 도 4에 도시한 바와 같이, 기판(300) 상에 그래핀 구조체(320)를 성장시킨다.

[0034] 이때의 플라스마는 특별히 한정되지 않지만, 마이크로파 플라스마, 특히 리모트 마이크로파 플라스마를 사용하는 것이 바람직하다. 본 개시에 있어서, 리모트 마이크로파 플라스마란, 처리 용기 내에 마이크로파를 도입해서 마이크로파 전계에 의해 플라스마를 생성하여, 플라스마 생성 영역으로부터 이격된 위치에 배치된 기판(300)에 플라스마 생성 영역으로부터 확산한 플라스마를 작용시키는 플라스마를 말한다. 리모트 마이크로파 플라스마를 사용함으로써 비교적 저온에서 탄소 함유 가스를 그래핀 구조체의 성장에 적합한 상태로 해리시킬 수 있다.

[0035] 이 경우, 제2 처리 가스로서, 성막 원료로서 사용할 수 있는 탄소 함유 가스 이외에 희가스를 사용해도 된다. 희가스는 플라스마 생성 가스로서 사용할 수 있다. 즉, 처리 용기 내에 마이크로파를 도입함과 함께 희가스로 이루어지는 플라스마 생성 가스를 도입하여, 마이크로파 플라스마를 생성한다. 그리고, 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스를 플라스마에 의해 해리시켜서 플라스마 생성 영역으로부터 이격된 기판(300)에 공급하여, 기판(300) 상에 그래핀 구조체(320)를 성장시킨다.

[0036] 제2 처리 가스에 포함되는 희가스로서는,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  등을 사용할 수 있는데, 이들 중에서는 플라스마를 안정적으로 생성할 수 있는  $\text{Ar}$ 이 바람직하다.

- [0037] 제2 처리 가스에 포함되는 탄소 함유 가스로서는, 예를 들어 에틸렌( $C_2H_4$ ), 메탄( $CH_4$ ), 에탄( $C_2H_6$ ), 프로판( $C_3H_8$ ), 프로필렌( $C_3H_6$ ), 아세틸렌( $C_2H_2$ ) 등의 탄화수소 가스, 메탄올( $CH_3OH$ ), 에탄올( $C_2H_5OH$ ) 등의 알코올 가스를 사용할 수 있다. 또한, 여기에서 사용되는 탄소 함유 가스는, 스텝 2에서 사용되는 탄소 함유 가스와 동일해도 달라도 된다.
- [0038] 제2 처리 가스로서는, 그 밖에, 수소 함유 가스, 예를 들어  $H_2$  가스를 포함하고 있어도 된다. 수소 함유 가스에 의해 그래핀 구조체의 품질을 향상시킬 수 있다. 또한, 산화성 가스, 예를 들어 산소 가스( $O_2$  가스), 수증기( $H_2O$  가스)를 포함하고 있어도 된다. 산화성 가스에 의해 그래핀 구조체에 포함되는 결함을 예치해서 결정성을 높일 수 있다.
- [0039] 리모트 마이크로파 플라스마를 사용하는 경우에는, 필요해지는 해리도에 따라, 성막 원료 가스를, 플라스마 생성 영역과 기판 근방 영역의 사이의 임의의 위치에 도입할 수 있다. 즉, 플라스마 생성 영역에서는 고에너지의 플라스마에 의해 해리도가 높아지고, 기판의 근방 영역에서는 플라스마 생성 영역으로부터 확산한 저전자 온도의 플라스마에 의해, 플라스마 생성 영역보다도 해리도가 낮아진다. 이 때문에, 성막 원료 가스의 도입 위치에 의해 성막 원료 가스의 해리도를 조정할 수 있다.
- [0040] 또한, 리모트 마이크로파 플라스마 CVD를 사용하는 경우에는, 기판은, 마이크로파 플라스마 생성 영역으로부터 이격된 영역에 배치되어 있고, 기판에는, 플라스마 생성 영역으로부터 확산한 플라스마가 공급된다. 이 때문에, 기판 상에서는 저전자 온도의 플라스마가 되어 저대미지이고 또한 마이크로파에 의해 라디칼 주체의 고밀도의 플라스마가 된다.
- [0041] 그래핀 구조체로서는, 기판에 평행하게 형성된 통상의 그래핀만이어야 되고, 그래핀에 더하여 기판에 대하여 각도를 갖고 성장한 카본 나노월(CNW)을 포함하고 있어도 된다.
- [0042] 리모트 마이크로파 플라스마를 사용한 경우의 프로세스 조건으로서는, 기판의 온도가 350 내지 1000°C(보다 바람직하게는 400 내지 800°C), 마이크로파 파워가 100 내지 5000W인 것이 바람직하다. 또한, 처리 용기 내의 압력은, 기판의 표면이 절연체 및 반도체인 경우에는, 1.33 내지 667Pa(0.01 내지 5Torr), 기판의 표면이 금속인 경우에는, 1.33 내지 400Pa(0.01 내지 3Torr)인 것이 바람직하다. 시간은 1 내지 200min의 범위가 바람직하다.
- [0043] 본 실시 형태에 따르면, 플라스마 CVD에 의한 그래핀 구조체의 성막에 앞서, 플라스마를 사용하지 않고 기판을 가열하면서, 탄소 함유 가스를 포함하는 가스를 기판에 공급함으로써, 기판에 그래핀의 핵을 형성하는 것이 가능하다. 이 때문에, 계속해서 행하여지는 플라스마 CVD에 있어서, 핵 형성과 연면 성장이 촉진되어, 높은 피복성의 그래핀 구조체를 형성할 수 있다. 따라서, 활성화 처리된 금속 촉매층은 사용하지 않아도 된다.
- [0044] 또한, 이와 같이, 핵 형성과 연면 성장이라는 일반적인 결정의 성장 양식에 따라서 그래핀 구조체를 형성하므로, 상술한 특허문헌 1, 2의 활성화된 금속 촉매에 의한 촉매 반응을 이용할 필요는 없다.
- [0045] 또한, 스텝 2의 전처리 공정에 앞서, 기판 표면의 청정화를 목적으로 한 표면 처리를 행해도 된다. 표면 처리로서는, 기판을 300 내지 600°C로 가열하면서, 예를 들어  $H_2$  가스 또는 Ar 가스+ $H_2$  가스를 공급하는 처리를 들 수 있다. 이때 플라스마를 생성해도 된다.
- [0046] <처리 장치>
- [0047] 이어서, 상기 실시 형태에 따른 그래핀 구조체의 형성 방법의 실시에 적합한 처리 장치의 예에 대해서 설명한다.
- [0048] [처리 장치의 제1 예]
- [0049] 도 5는, 처리 장치의 제1 예를 모식적으로 도시하는 단면도이다. 도 5에 도시하는 처리 장치(100)는, 예를 들어 RLSA(등록 상표) 마이크로파 플라스마 방식의 플라스마 처리 장치로서 구성된다.
- [0050] 이 처리 장치(100)는, 처리 용기(1)와, 적재대(2)와, 마이크로파 도입 기구(3)와, 가스 공급 기구(4)와, 배기부(5)와, 제어부(6)를 갖고 있다.
- [0051] 처리 용기(1)는 대략 원통상을 이루고 있다. 처리 용기(1)의 저벽(1a)의 대략 중앙부에는 원형의 개구부(10)가 형성되어 있고, 저벽(1a)에는 이 개구부(10)와 연통하여, 하방을 향해서 돌출되는 배기실(11)이 마련되어 있다. 처리 용기(1)의 측벽에는, 웨이퍼(W)를 반출입하기 위한 반입출구(17)와, 이 반입출구(17)를 개폐하는 게이트

밸브(18)가 마련되어 있다.

[0052] 적재대(2)는, 처리 용기(1) 내에 마련되어, 기판으로서 예를 들어 반도체 웨이퍼(이하, 단순히 웨이퍼라고 기재함)(W)를 적재한다. 적재대(2)는, 원판상을 이루고, AlN 등의 세라믹스로 이루어져 있으며, 배기실(11)의 저부 중앙으로부터 상방으로 연장되는 원통상의 AlN 등의 세라믹스로 이루어지는 지지 부재(12)에 의해 지지되어 있다. 적재대(2)의 외연부에는 웨이퍼(W)를 가이드하기 위한 가이드 링(13)이 마련되어 있다. 또한, 적재대(2)의 내부에는, 웨이퍼(W)를 승강하기 위한 승강 펈(도시하지 않음)이 적재대(2)의 상면에 대하여 돌출 함몰 가능하게 마련되어 있다. 또한, 적재대(2)의 내부에는 저항 가열형 히터(14)가 매립되어 있다. 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 있어, 열전쌍으로부터의 신호에 기초하여, 웨이퍼(W)의 가열 온도를, 예를 들어 300 내지 1000°C의 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, 플라스마 처리의 특성에 따라서는 마련하지 않아도 된다.

[0053] 마이크로파 도입 기구(3)는, 처리 용기(1) 내에 마이크로파를 도입하기 위한 것이며, 처리 용기(1)의 상부의 개구부에 면하도록 마련되어 있다. 마이크로파 도입 기구(3)는, 평면 슬롯 안테나(21)와, 마이크로파 발생부(2)와, 마이크로파 전송 기구(23)를 갖고 있다.

[0054] 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, T자 형상으로 배치된 2개의 슬롯(21a)을 한 쌍으로 해서 복수 쌍의 슬롯(21a)이 동심원상으로 배치되어 있는 레이디얼 라인 슬롯을 들 수 있다. 슬롯(21a)의 길이나 배열 간격은, 마이크로파의 실효 파장( $\lambda_g$ )에 따라서 적절히 결정된다. 또한, 슬롯(21a)은, 원 형상, 원호 형상 등의 다른 형상이어도 된다. 또한, 슬롯(21a)의 배치 형태는 특별히 한정되지 않으며, 동심원상 이외에, 예를 들어 나선상, 방사상으로 배치할 수도 있다. 슬롯(21a)의 패턴은, 원하는 플라스마 밀도 분포가 얻어지는 마이크로파 방사 특성이 되도록 적절히 설정된다.

[0055] 평면 슬롯 안테나(21)의 하방에는 유전체로 이루어지는 마이크로파 투과판(24)이, 처리 용기(1)의 상부에 링상으로 마련된 어퍼 플레이트(32)에 지지되도록 마련되어 있다. 또한, 평면 슬롯 안테나(21) 상에는 수랭 구조의 실드 부재(25)가 마련되어 있다. 또한, 실드 부재(25)와 평면 슬롯 안테나(21)의 사이에는, 지파재(26)가 마련되어 있다.

[0056] 지파재(26)는, 진공보다도 큰 유전율을 갖는 유전체, 예를 들어 석영, 세라믹스( $Al_2O_3$ ), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리이미드 등이 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 마찬가지의 유전체로 구성되어 있다.

[0057] 마이크로파 투과판(24) 및 지파재(26)의 두께는, 지파재(26), 평면 슬롯 안테나(21), 마이크로파 투과판(24), 및 플라스마로 형성되는 등가 회로가 공진 조건을 충족하도록 조정된다. 지파재(26)의 두께를 조정함으로써, 마이크로파의 위상을 조정할 수 있다. 평면 슬롯 안테나(21)의 접합부가 정재파의 「배」가 되도록 두께를 조정함으로써, 마이크로파의 반사가 극소화되고, 마이크로파의 방사 에너지가 최대로 된다. 또한, 지파재(26)와 마이크로파 투과판(24)을 동일한 재질로 함으로써, 마이크로파의 계면 반사를 방지할 수 있다.

[0058] 마이크로파 발생부(22)는, 마이크로파를 발생시키기 위한 것으로, 마이크로파 발진기를 갖고 있다. 마이크로파 발진기는, 마그네트론이어도 솔리드 스테이트이어도 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.

[0059] 마이크로파 전송 기구(23)는, 마이크로파 발생부(22)로부터의 마이크로파를 평면 슬롯 안테나(21)에 유도하기 위한 것이다. 마이크로파 전송 기구(23)는, 도파관(27)과, 동축 도파관(28)과, 모드 변환 기구(31)를 갖고 있다. 도파관(27)은, 마이크로파 발생부(22)로부터 마이크로파를 유도하는 것이며, 수평 방향으로 연장되어 있다. 동축 도파관(28)은, 평면 슬롯 안테나(21)의 중심으로부터 상방으로 신장되는 내도체(29) 및 그 외측의 외도체(30)로 이루어진다. 모드 변환 기구(31)는, 도파관(27)과 동축 도파관(28)의 사이에 마련되어, 마이크로

파의 진동 모드를 변환하기 위한 것이다. 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 유도된다. 그리고, 마이크로파는, 지파재(26)로부터 평면 슬롯 안테나(21)의 슬롯(21a) 및 마이크로파 투과판(24)을 거쳐서 처리 용기(1) 내에 방사된다. 또한, 도파관(27) 도중에는, 처리 용기(1) 내의 부하(플라스마)의 임피던스를 마이크로파 발생부(22)의 전원의 특성 임피던스에 정합시키는 튜너(도시하지 않음)가 마련되어 있다.

[0060] 가스 공급 기구(4)는, 처리 용기(1) 내의 적재대의 상방 위치에 상하를 칸막이하도록 수평하게 마련된 샤워 플레이트(41)와, 샤워 플레이트(41)의 상방 위치에, 처리 용기(1)의 내벽을 따라 렇상으로 마련된 샤워 링(42)을 갖고 있다.

[0061] 샤워 플레이트(41)는, 격자상으로 형성된 가스 통류 부재(51)와, 이 가스 통류 부재(51)의 내부에 격자상에 마련된 가스 유로(52)와, 가스 유로(52)로부터 하방으로 연장되는 다수의 가스 토출 구멍(53)을 갖고 있다. 격자상의 가스 통류 부재(51)의 사이의 부분은 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, 56d)의 4개로 분기하고 있다. 분기관(56a)에는, 수소 함유 가스인  $H_2$  가스를 공급하는  $H_2$  가스 공급원(57)이 접속되어 있다. 분기관(56b)에는, 제1 처리 가스에 사용되는 탄소 함유 가스로서의 아세틸렌( $C_2H_2$ ) 가스를 공급하는  $C_2H_2$  가스 공급원(58a)이 접속되어 있다. 분기관(56c)에는, 제2 처리 가스에 사용되는 탄소 함유 가스로서의 에틸렌( $C_2H_4$ ) 가스를 공급하는  $C_2H_4$  가스 공급원(58b)이 접속되어 있다. 분기관(56d)에는, 페지 가스 등으로서 사용되는  $N_2$  가스를 공급하는  $N_2$  가스 공급원(59)이 접속되어 있다. 또한, 분기관(56a, 56b, 56c, 56d)에는, 도시하지는 않았지만, 유량 제어용 매스 플로우 컨트롤러 및 그 전후의 밸브가 마련되어 있다.

[0062] 샤워 링(42)은, 그 내부에 마련된 렇상의 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 분기하고 있다. 분기관(61a)에는, 플라스마 생성 가스인 희가스로서의 Ar 가스를 공급하는 Ar 가스 공급원(62)이 접속되어 있다. 분기관(61b)에는, 결함(비그래핀 구조체)을 에칭하기 위한 산화성 가스인  $O_2$  가스를 공급하는  $O_2$  가스 공급원(63)이 접속되어 있다. 분기관(61c)에는, 페지 가스 등으로서 사용되는  $N_2$  가스를 공급하는  $N_2$  가스 공급원(64)이 접속되어 있다. 분기관(61a, 61b, 61c)에는, 도시하지는 않았지만, 유량 제어용 매스 플로우 컨트롤러 및 그 전후의 밸브가 마련되어 있다. 또한, 탄소 함유 가스, 산화성 가스, 희가스는, 기재된 것에 한정되지 않고, 상술한 다양한 가스를 사용할 수 있다.

[0063] 배기부(5)는, 처리 용기(1) 내를 배기하기 위한 것으로, 상기 배기실(11)과, 배기실(11)의 측면에 마련된 배기 배관(81)과, 배기 배관(81)에 접속된 진공 펌프 및 압력 제어 밸브 등을 갖는 배기 장치(82)를 갖는다.

[0064] 제어부(6)는, 전형적으로는 컴퓨터로 이루어지며, 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 있어, 선택된 프로세스 레시피에 따라서 소정의 제어를 행하는 것이 가능하다.

[0065] 이렇게 구성되는 처리 장치(100)에 의해 상기 실시 형태에 따라서 그래핀 구조체를 형성할 때는, 먼저, 처리 용기(1) 내에 기판으로서 웨이퍼(W)를 반입하여, 적재대(2) 상에 적재한다. 필요에 따라 웨이퍼(W)의 표면의 청정화를 행한다.

[0066] 이 청정화 처리의 바람직한 조건은 이하와 같다.

[0067] 가스 유량:  $Ar/H_2=0$  내지 2000/10 내지 2000sccm

[0068] 압력: 0.1 내지 10Torr(13.3 내지 1333Pa)

[0069] 웨이퍼 온도: 300 내지 600°C

[0070] 시간: 10 내지 120min

[0071] 이어서, 처리 용기(1) 내의 압력 및 웨이퍼 온도를 소정의 값으로 제어하고, 탄소 함유 가스를 포함하는 제1 처리 가스를 기판에 공급하여, 스텝 2의 전처리를 행한다. 구체적으로는, 제1 처리 가스로서, 샤워 링(42)으로부

터 희가스인 Ar 가스를 공급함과 함께, 샤큐 플레이트(41)로부터 탄소 함유 가스로서의  $C_2H_2$  가스를 공급한다. 이때, 필요에 따라  $H_2$  가스를 공급해도 된다. 스텝 2의 전처리에 의해 기판의 표면에 그래핀 구조체의 핵이 형성된다.

[0072] 이 스텝 2의 전처리 시의 바람직한 조건은 이하와 같다.

[0073] 가스 유량:

[0074] Ar 가스=0 내지 1000sccm

[0075]  $C_2H_2$  가스=0.1 내지 100sccm

[0076]  $H_2$  가스=0 내지 300sccm

[0077] 압력: 1.33 내지 133Pa(0.01 내지 1Torr)

[0078] 온도: 300 내지 1000°C(보다 바람직하게는 350 내지 750°C)

[0079] 시간: 1 내지 10min

[0080] 이어서, 처리 용기(1) 내의 압력 및 웨이퍼 온도를 소정의 값으로 제어하고, 스텝 3의 리모트 마이크로파 플라스마 CVD에 의한 그래핀 구조체의 형성을 행한다.

[0081] 구체적으로는, 샤큐 링(42)으로부터, 플라스마 생성 가스인 Ar 가스를 마이크로파 투과판(24)의 바로 아래에 공급함과 함께, 마이크로파 발생부(22)에서 발생한 마이크로파를 처리 용기(1) 내에 방사시켜 플라스마를 착화한다. 마이크로파 발생부(22)에서 발생한 마이크로파는, 도파관(27), 모드 변환 기구(31), 동축 도파관(28)을 통해서 지파재(26)로 유도되고, 지파재(26)로부터 평면 슬롯 안테나(21)의 슬롯(21a) 및 마이크로파 투과판(24)을 거쳐서 처리 용기(1) 내에 방사된다.

[0082] 마이크로파는, 표면파로서 마이크로파 투과판(24)의 바로 아래 영역으로 퍼져나가, Ar 가스에 의한 표면파 플라스마가 생성되어, 그 영역이 플라스마 생성 영역으로 된다.

[0083] 그리고, 플라스마가 착화한 타이밍에 샤큐 플레이트(41)로부터 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스로서의  $C_2H_4$  가스를 공급한다. 이때, 필요에 따라  $H_2$  가스,  $O_2$  가스를 공급해도 된다.

[0084] 이들 가스는 플라스마 생성 영역으로부터 확산한 플라스마에 의해 여기되어 해리하여, 샤큐 플레이트(41)의 하방의 적재대(2) 상에 적재된 기판인 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 플라스마로 되어 저대미지이며 또한 라디칼 주체의 고밀도 플라스마로 된다. 이러한 플라스마에 의해, 핵이 형성된 기판의 표면에, 핵 형성과 연면 성장이라는 일반적인 결정의 성장 양식에 따라서 그래핀 구조체를 형성할 수 있다.

[0085] 이때, 탄소 함유 가스로서의  $C_2H_4$  가스 및 필요에 따라  $H_2$  가스는, 샤큐 플레이트(41)로부터 플라스마 생성 영역의 하방에 공급되어, 확산한 플라스마에 의해 해리되므로, 이들 가스가 과도하게 해리하는 것을 억제할 수 있다. 단, 이들 가스를 플라스마 생성 영역에 공급해도 된다. 또한, 플라스마 생성 가스인 Ar 가스는 사용하지 않아도 되며, 탄소 함유 가스인  $C_2H_4$  가스 등을 플라스마 생성 영역에 공급해서 직접 플라스마를 착화해도 된다.

[0086] 처리 장치(100)에서의 리모트 마이크로파 플라스마 CVD 시의 바람직한 조건은 이하와 같다.

[0087] 가스 유량:

[0088] Ar 가스=0 내지 2000sccm

[0089]  $C_2H_4$  가스=0.1 내지 300sccm

[0090]  $O_2$  가스=0 내지 10sccm

[0091]  $H_2$  가스=0 내지 500sccm

- [0092] 압력:
- [0093] 웨이퍼 표면이 절연체 및 반도체인 경우
- [0094] 1.33 내지 667Pa(0.01 내지 5Torr)
- [0095] 웨이퍼 표면이 금속인 경우(촉매 기능 없음)
- [0096] 1.33 내지 400Pa(0.01 내지 3Torr)
- [0097] 온도: 350 내지 1000°C(보다 바람직하게는 400 내지 800°C)
- [0098] 마이크로파 파워: 100 내지 5000W(보다 바람직하게는 1000 내지 3500W)
- [0099] 시간: 1 내지 200min
- [0100] 또한, 제1 처리 가스 중의 탄소 함유 가스와 제2 처리 가스 중의 탄소 함유 가스는, 동일한 가스이어도 되며, 예를 들어 양자모두 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스를 사용할 수 있다. 그 경우에는, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스 공급원(58b)은 불필요하다.
- [0101] [처리 장치의 제2 예]
- [0102] 도 6은, 처리 장치의 제2 예를 모식적으로 도시하는 단면도, 도 7은 도 6의 처리 장치의 마이크로파 도입 장치의 구성을 도시하는 구성도, 도 8은 도 6의 처리 장치에서의 마이크로파 방사 기구를 모식적으로 도시하는 단면도, 도 9는 도 6의 처리 장치에서의 처리 용기의 천장 벽부를 모식적으로 도시하는 저면도이다.
- [0103] 이 처리 장치(200)는, 처리 용기(101)와, 적재대(102)와, 가스 공급 기구(103)와, 배기 장치(104)와, 마이크로파 도입 장치(105)와, 제어부(106)를 구비하고 있다.
- [0104] 처리 용기(101)는, 웨이퍼(W)를 수용하는 것이며, 예를 들어 알루미늄 및 그 합금 등의 금속 재료에 의해 형성되고, 대략 원통 형상을 이루고 있으며, 판상의 천장 벽부(111) 및 저벽부(113)와, 이들을 연결하는 측벽부(112)를 갖고 있다. 마이크로파 도입 장치(105)는, 처리 용기(101)의 상부에 마련되어, 처리 용기(101) 내에 전자파(마이크로파)를 도입해서 플라스마를 생성하는 플라스마 생성 수단으로서 기능한다. 마이크로파 도입 장치(105)에 대해서는 나중에 상세하게 설명한다.
- [0105] 천장 벽부(111)에는, 마이크로파 도입 장치(105)의 후술하는 마이크로파 방사 기구 및 가스 도입부가 감입되는 복수의 개구부를 갖고 있다. 측벽부(112)는, 처리 용기(101)에 인접하는 반송실(도시하지 않음)과의 사이에서 기판인 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 마련되어 있다. 배기 장치(104)는, 저벽부(113)에 접속된 배기관(116)에 마련되고, 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 압력을 압력 제어 밸브에 의해 제어된다.
- [0106] 적재대(102)는, 처리 용기(101)의 내부에 배치되어, 웨이퍼(W)를 적재한다. 적재대(102)는, 원판상을 이루고 있고, AlN 등의 세라믹스로 이루어져 있다. 적재대(102)는, 처리 용기(101)의 저부 중앙으로부터 상방으로 연장되는 원통상의 AlN 등의 세라믹스로 이루어지는 지지 부재(120)에 의해 지지되어 있다. 적재대(102)의 외연부에는 웨이퍼(W)를 가이드하기 위한 가이드 링(181)이 마련되어 있다. 또한, 적재대(102)의 내부에는, 웨이퍼(W)를 승강하기 위한 승강 편(도시하지 않음)이 적재대(102)의 상면에 대하여 돌출 할을 가능하게 마련되어 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 있어, 열전쌍으로부터의 신호에 기초하여, 웨이퍼(W)의 가열 온도를, 예를 들어 350 내지 1000°C의 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, 플라스마 처리의 특성에 따라서는 마련하지 않아도 된다.
- [0107] 가스 공급 기구(103)는, 플라스마 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 감입되어 있다. 가스 도입 노즐(123)에는, 가스 공급 배관(191)이 접속

되어 있다. 이 가스 공급 배관(191)은, 분기관(191a, 191b, 191c, 191d, 191e, 191f)의 6개로 분기하고 있다. 분기관(191a)에는, 플라스마 생성 가스인 희가스로서의 Ar 가스를 공급하는 Ar 가스 공급원(192)이 접속되어 있다. 분기관(191b)에는, 산화성 가스인 O<sub>2</sub> 가스를 공급하는 O<sub>2</sub> 가스 공급원(193)이 접속되어 있다. 분기관(191c)에는, 페지 가스 등으로서 사용되는 N<sub>2</sub> 가스를 공급하는 N<sub>2</sub> 가스 공급원(194)이 접속되어 있다. 분기관(191d)에는, 수소 함유 가스인 H<sub>2</sub> 가스를 공급하는 H<sub>2</sub> 가스 공급원(195)이 접속되어 있다. 분기관(191e)에는, 제1 처리 가스에 사용되는 탄소 함유 가스로서의 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 가스를 공급하는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스 공급원(196)이 접속되어 있다. 분기관(191f)에는, 제2 처리 가스에 사용되는 탄소 함유 가스로서의 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 가스를 공급하는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스 공급원(197)이 접속되어 있다. 또한, 분기관(191a, 191b, 191c, 191d, 191e, 191f)에는, 도시하지는 않았지만, 유량 제어용 매스 플로우 컨트롤러 및 그 전후의 밸브가 마련되어 있다. 또한, 제1 예와 마찬가지로 샤워 플레이트를 마련해서 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스 등을 웨이퍼(W)에 가까운 위치에 공급하도록 해서 가스의 해리를 조정할 수도 있다. 또한, 이들 가스를 공급하는 노즐을 하방으로 연장시킴으로써 마찬가지의 효과를 얻을 수 있다. 또한, 제1 예와 마찬가지로, 탄소 함유 가스, 산화성 가스, 희가스는 기재된 것에 한정되지 않고, 상술한 다양한 가스를 사용할 수 있다.

[0108] 마이크로파 도입 장치(105)는, 상술한 바와 같이, 처리 용기(101)의 상방에 마련되어, 처리 용기(101) 내에 전자파(마이크로파)를 도입해서 플라스마를 생성하는 플라스마 생성 수단으로서 기능한다. 도 6에 도시하는 바와 같이, 마이크로파 도입 장치(105)는, 천장판으로서 기능하는 처리 용기(101)의 천장 벽부(111)와, 마이크로파 출력부(130)와, 안테나 유닛(140)을 갖는다.

[0109] 마이크로파 출력부(130)는, 마이크로파를 생성함과 함께, 마이크로파를 복수의 경로로 분배해서 출력하는 것이다. 마이크로파 출력부(130)는, 도 7에 도시하는 바와 같이, 마이크로파 전원(131)과, 마이크로파 발진기(132)와, 증폭기(133)와, 분배기(134)를 갖고 있다. 마이크로파 발진기(132)는 솔리드 스테이트이며, 예를 들어 860MHz로 마이크로파를 발진(예를 들어, PLL 발진)시킨다. 또한, 마이크로파의 주파수는, 860MHz에 한하지 않고, 2.45GHz, 8.35GHz, 5.8GHz, 1.98GHz 등, 700MHz 내지 10GHz의 범위의 것을 사용할 수 있다. 증폭기(133)는, 마이크로파 발진기(132)에 의해 발진된 마이크로파를 증폭하는 것이다. 분배기(134)는, 증폭기(133)에 의해 증폭된 마이크로파를 복수의 경로로 분배하는 것이며, 입력측과 출력측의 임피던스를 정합시키면서 마이크로파를 분배한다.

[0110] 안테나 유닛(140)은, 마이크로파 출력부(130)로부터 출력된 마이크로파를 처리 용기(101)에 도입하는 것이다. 안테나 유닛(140)은, 도 7에 도시하는 바와 같이, 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 증폭기부(142)와, 증폭기부(142)로부터 출력된 마이크로파를 처리 용기(101) 내에 방사하는 마이크로파 방사 기구(143)를 갖는다.

[0111] 증폭기부(142)는, 위상기(145)와, 가변 게인 증폭기(146)와, 메인 증폭기(147)과, 아이솔레이터(148)를 갖는다. 위상기(145)는 마이크로파의 위상을 변화시킨다. 가변 게인 증폭기(146)는, 메인 증폭기(147)에 입력되는 마이크로파의 전력 레벨을 조정한다. 메인 증폭기(147)는 솔리드 스테이트 증폭기로서 구성된다. 아이솔레이터(148)는, 후술하는 마이크로파 방사 기구(143)의 안테나부에서 반사되어 메인 증폭기(147)를 향하는 반사 마이크로파를 분리한다.

[0112] 도 6에 도시하는 바와 같이, 복수의 마이크로파 방사 기구(143)는, 천장 벽부(111)에 마련되어 있다. 또한, 마이크로파 방사 기구(143)는, 도 8에 도시하는 바와 같이, 동축판(151)과, 급전부(155)와, 튜너(154)와, 안테나부(156)를 갖는다. 동축판(151)은, 통 형상을 이루는 외측 도체(152) 및 외측 도체(152) 내에 외측 도체(152)와 동축상으로 마련된 내측 도체(153)를 갖고, 그들 사이에 마이크로파 전송로를 갖는다.

[0113] 급전부(155)는, 증폭기부(142)로부터의 증폭된 마이크로파를 마이크로파 전송로에 급전하는 것이다. 급전부(155)에는, 외측 도체(152)의 상단부의 측방으로부터 동축 케이블에 의해 증폭기부(142)에서 증폭된 마이크로파가 도입된다. 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.

[0114] 안테나부(156)는, 동축판(151)으로부터의 마이크로파를 처리 용기(101) 내에 방사하는 것이며, 동축판(151)의

하단부에 마련되어 있다. 안테나부(156)는, 내측 도체(153)의 하단부에 접속된 원판상을 이루는 평면 안테나(161)와, 평면 안테나(161)의 상면측에 배치된 지파재(162)와, 평면 안테나(161)의 하면측에 배치된 마이크로파 투파판(163)을 갖고 있다. 마이크로파 투파판(163)은, 천장 벽부(111)에 감입되어 있고, 그 하면은 처리 용기(101)의 내부 공간에 노출되어 있다. 평면 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 최대로 되도록 할 수 있다. 마이크로파 투파판(163)도 유전체로 구성되어 마이크로파를 TE 모드에서 효율적으로 방사할 수 있는 형상을 이루고 있다. 그리고, 마이크로파 투파판(163)을 투파한 마이크로파는, 처리 용기(101) 내의 공간에 플라스마를 생성한다. 지파재(162) 및 마이크로파 투파판(163)을 구성하는 재료로서는, 예를 들어 석영이나 세라믹스, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 등의 불소계 수지, 폴리이미드 수지 등을 사용할 수 있다.

[0115] 튜너(154)는, 부하의 임피던스를 마이크로파 전원(131)의 특성 임피던스에 정합시키는 것이다. 튜너(154)는 슬래그 튜너를 구성하고 있다. 예를 들어 도 8에 도시하는 바와 같이, 튜너(154)는, 2개의 슬래그(171a, 171b)와, 이를 2개의 슬래그를 각각 독립적으로 구동하는 액추에이터(172)와, 이 액추에이터(172)를 제어하는 튜너 컨트롤러(173)를 갖고 있다. 슬래그(171a, 171b)는, 동축관(151)의 안테나부(156)보다도 기단부측(상단부측)의 부분에 배치되어 있다.

[0116] 슬래그(171a, 171b)는, 판상이면서 또한 환상을 이루며, 세라믹스 등의 유전체 재료로 구성되고, 동축관(151)의 외측 도체(152)와 내측 도체(153)의 사이에 배치되어 있다. 또한, 액추에이터(172)는, 예를 들어 내측 도체(153)의 내부에 마련된, 각각 슬래그(171a, 171b)가 나사 결합하는 2개의 나사를 회전시킴으로써 슬래그(171a, 171b)를 개별로 구동한다. 그리고, 튜너 컨트롤러(173)로부터의 지령에 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.

[0117] 메인 증폭기(147)와, 튜너(154)와, 평면 안테나(161)는 근접 배치하고 있다. 그리고, 튜너(154)와 평면 안테나(161)는 집중 상수 회로를 구성하고 또한 공진기로서 기능한다. 평면 안테나(161)의 설치 부분에는, 임피던스 부정합이 존재하지만, 튜너(154)에 의해 플라스마 부하에 대하여 직접 투닝하므로, 플라스마를 포함해서 고정밀도로 투닝할 수 있다. 이 때문에, 평면 안테나(161)에서의 반사의 영향을 해소할 수 있다.

[0118] 도 9에 도시하는 바와 같이, 본 예에서는, 마이크로파 방사 기구(143)는 7개 마련되어 있고, 이들에 대응하는 마이크로파 투파판(163)은, 균등하게 육방 측면 배치가 되도록 배치되어 있다. 즉, 7개의 마이크로파 투파판(163) 중 1개는, 천장 벽부(111)의 중앙에 배치되고, 그 주위에 다른 6개의 마이크로파 투파판(163)이 배치되어 있다. 이를 7개의 마이크로파 투파판(163)은, 인접하는 마이크로파 투파판이 등간격으로 되도록 배치되어 있다. 또한, 가스 공급 기구(103)의 복수의 노즐(123)은, 중앙의 마이크로파 투파판의 주위를 둘러싸도록 배치되어 있다. 또한, 마이크로파 방사 기구(143)의 배치는 이것에 한정되는 것은 아니며, 그 개수도 7개에 한정되는 것은 아니다.

[0119] 제어부(106)는, 전형적으로는 컴퓨터로 이루어지며, 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 있어, 선택된 프로세스 레시피에 따라서 소정의 제어를 행하는 것이 가능하다.

[0120] 이렇게 구성되는 처리 장치(200)에 의해 상기 실시 형태에 따라서 그래핀 구조체를 형성할 때는, 먼저, 처리 용기(101) 내에, 기판으로서 예를 들어 표면이 절연체, 반도체, 금속으로 이루어지는 웨이퍼(W)를 반입하여, 적재대(102) 상에 적재한다. 필요에 따라 웨이퍼(W)의 표면의 청정화를 행한다.

[0121] 이 표면 처리의 바람직한 조건은 이하와 같다.

[0122] 가스 유량:  $\text{Ar}/\text{H}_2=0$  내지 2000/10 내지 2000sccm

[0123] 압력: 0.1 내지 10Torr(13.3 내지 1333Pa)

[0124] 웨이퍼 온도: 300 내지 600°C

[0125] 시간: 10 내지 120min

[0126] 이어서, 처리 용기(101) 내의 압력 및 웨이퍼 온도를 소정의 값으로 제어하고, 탄소 함유 가스를 포함하는 제1

처리 가스를 기판에 공급하여, 스텝 2의 전처리를 행한다. 구체적으로는, 제1 처리 가스로서, 가스 도입 노즐(123)로부터 희가스인 Ar 가스 및 탄소 함유 가스로서의 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스를 공급한다. 이때, 필요에 따라 H<sub>2</sub> 가스를 공급해도 된다. 스텝 2에 의해 기판의 표면에 그래핀 구조체의 핵이 형성된다.

[0127] 스텝 2의 전처리의 바람직한 조건은 이하와 같다.

[0128] 가스 유량:

[0129] Ar 가스=0 내지 1000sccm

[0130] C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스=0.1 내지 100sccm

[0131] H<sub>2</sub> 가스=0 내지 300sccm

[0132] 압력: 1.33 내지 133Pa(0.01 내지 1Torr)

[0133] 온도: 300 내지 1000°C(보다 바람직하게는 350 내지 750°C)

[0134] 시간: 1 내지 10min

[0135] 이어서, 처리 용기(101) 내의 압력 및 웨이퍼 온도를 소정의 값으로 제어하여, 스텝 3의 리모트 마이크로파 플라스마 CVD에 의한 그래핀 구조체의 형성을 행한다.

[0136] 구체적으로는, 가스 도입 노즐(123)로부터, 플라스마 생성 가스인 Ar 가스를 처리 용기(101)의 천장 벽부(111)의 바로 아래에 공급함과 함께, 처리 용기(101) 내에 마이크로파를 방사시켜 플라스마를 착화한다. 방사된 마이크로파는, 마이크로파 도입 장치(105)의 마이크로파 출력부(130)로부터 복수로 분배해서 출력된 마이크로파를, 안테나 유닛(140)의 복수의 안테나 모듈(141)로 유도하여, 이를 마이크로파 방사 기구(143)로부터 방사된 것이다.

[0137] 각 안테나 모듈(141)에서는, 마이크로파는, 솔리드 스테이트 증폭기를 구성하는 메인 증폭기(147)에서 개별로 증폭되고, 각 마이크로파 방사 기구(143)에 급전되어, 동축관(151)에 전송되어 안테나부(156)에 이른다. 그 때, 마이크로파는, 튜너(154)의 슬래그(171a) 및 슬래그(171b)에 의해 임피던스가 자동 정합된다. 이 때문에, 마이크로파는, 전력 반사가 실질적으로 없는 상태에서, 튜너(154)로부터 안테나부(156)의 지파재(162)를 거쳐서 평면 안테나(161)의 슬롯(161a)으로부터 방사된다. 그리고, 마이크로파는, 또한 마이크로파 투과판(163)을 투과하여, 플라스마에 접하는 마이크로파 투과판(163)의 표면(하면)에 전송되어 표면파를 형성한다. 각 안테나부(156)로부터의 전력은, 처리 용기(101) 내에서 공간 합성되고, 천장 벽부(111)의 바로 아래 영역에 Ar 가스에 의한 표면파 플라스마가 생성되어, 그 영역이 플라스마 생성 영역으로 된다.

[0138] 그리고, 플라스마가 착화한 타이밍에 가스 도입 노즐(123)로부터 성막 원료 가스인 탄소 함유 가스로서의 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스를 공급한다. 이때, 필요에 따라 H<sub>2</sub> 가스, O<sub>2</sub> 가스를 공급해도 된다.

[0139] 이들 가스는 플라스마에 의해 여기되어 해리하여, 적재대(102) 상에 적재된 기판인 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 플라스마로 되어 저대미지이며 또한 라디칼 주체의 고밀도 플라스마로 된다. 이러한 플라스마에 의해, 핵 형성과 연면 성장이라는 일반적인 결정의 성장 양식에 따라서 그래핀 구조체를 형성할 수 있다.

[0140] 본 예에서는, 탄소 함유 가스로서의 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스 및 필요에 따라 H<sub>2</sub> 가스는, 플라스마 생성 영역에 공급되어 해리된다. 그러나, 제1 예와 마찬가지의 샤워 플레이트를 사용하거나, 가스 도입 노즐을 연장시키거나 해서, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스 및 필요에 따라 H<sub>2</sub> 가스를 플라스마 생성 영역으로부터 확산한 플라스마로 해리시켜 해리를 억제시켜도 된다. 또한, 플라스마 생성 가스인 Ar 가스는 사용하지 않아도 되며, 탄소 함유 가스인 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스 등을 플라스마 생성 영역에 공급해서 직접 플라스마를 착화해도 된다.

[0141] 본 예의 처리 장치(200)에서는, 복수로 분배된 마이크로파를, 솔리드 스테이트 증폭기를 구성하는 메인 증폭기(147)에서 개별로 증폭하여, 복수의 안테나부(156)로부터 개별로 처리 용기(101) 내에 도입해서 표면파를 형성한 후, 이들을 공간에서 합성해서 마이크로파 플라스마를 생성한다. 이 때문에, 대형 아이솔레이터나 합성기가 불필요하게 되어, 콤팩트하다. 또한, 메인 증폭기(147), 튜너(154) 및 평면 안테나(161)가 근접해서 마련되어,

튜너(154)와 평면 안테나(161)는 집중 상수 회로를 구성하고 또한 공진기로서 기능한다. 이에 의해, 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 투과판(163)이 마련되므로, 제1 예의 처리 장치에서의 단일한 마이크로파 투과판(24)에 비하여, 총 면적을 작게 할 수 있다. 이 때문에, 플라스마를 안정적으로 착화 및 방전시키기 위해서 필요한 마이크로파의 파워를 작게 할 수 있다.

- [0142] 처리 장치(200)에서의 리모트 마이크로파 플라스마 CVD 시의 바람직한 조건은, 기본적으로 제1 예와 동일하지만, 항목에 따라서는, 보다 바람직한 조건이 다르며, 이하와 같다.
- [0143] 가스 유량:
- [0144] Ar 가스=0 내지 2000sccm
- [0145] C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스=0.1 내지 300sccm
- [0146] O<sub>2</sub> 가스=0.1 내지 10sccm
- [0147] H<sub>2</sub> 가스=0 내지 500sccm
- [0148] 압력:
- [0149] 웨이퍼 표면이 절연체 및 반도체인 경우  
1.33 내지 667Pa(0.01 내지 5Torr)
- [0150] 웨이퍼 표면이 금속인 경우(촉매 기능 없음)  
1.33 내지 400Pa(0.01 내지 3Torr)
- [0151] 온도: 350 내지 1000°C(보다 바람직하게는 400 내지 800°C)
- [0152] 마이크로파 파워: 총 100 내지 5000W(보다 바람직하게는 1000 내지 3500W)
- [0153] 시간: 1 내지 200min
- [0154] 또한, 본 예의 장치에 있어서도, 제1 처리 가스 중의 탄소 함유 가스와 제2 처리 가스 중의 탄소 함유 가스는, 동일한 가스이어도 되며, 예를 들어 양자 모두 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스를 사용할 수 있다. 그 경우에는, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 가스 공급원 (197)은 불필요하다.
- [0155] <실험 예>
- [0156] 이하, 실험예에 대해서 설명한다.
- [0157] [실험 예 1]
- [0158] 여기에서는, 기판으로서, 베어 Si 기판을 준비하여, 플라스마 CVD에 의한 그래핀 구조체의 성막에 앞서 행하여지는 전처리의 효과를 확인하였다. 제1 처리 가스로서, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스, H<sub>2</sub> 가스 및 Ar 가스를 사용하고, 유량을 각각 1sccm, 0.1sccm, 50sccm으로 하였다. 또한, 압력: 0.4Torr, 기판 온도: 700°C로 하고, 처리 시간을 0sec (처리 없음), 180sec, 600sec으로 변화시켰다.
- [0159] 도 10은, 이들의 표면 상태를 나타내는 AFM 사진이다. 도 10에 도시하는 바와 같이, 처리를 행하지 않는 경우 (0sec)는, 표면 조도(RMS)가 0.095nm이었던 것에 반해, 처리 시간 180sec, 600sec에서는, 각각 RMS가 0.098nm, 0.103nm로 RMS의 값이 커졌다. 도 11에 이때의 처리 시간과 RMS의 값의 관계를 도시하는데, 이 도면에 도시하는 바와 같이, 처리 시간의 장시간화에 수반해서 RMS의 값이 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 도 12에 처리 시간이 0sec, 180sec, 600sec일 때의 기판 표면의 라만 스펙트럼을 도시하는데, 도 12로부터 처리 시간의 장시간화에 수반해서 라만 스펙트럼의 백그라운드 강도가 증가하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0160] 이러한 결과는, 플라스마 CVD에 앞서, 탄소 함유 가스를 포함하는 처리 가스로 처리함으로써, 기판 표면에 미결정 혹은 명확한 구조를 갖지 않는 카본이 존재하고 있을 가능성을 시사하고 있다.
- [0161] [실험 예 2]

- [0164] 여기에서는, 기판인 Si 기판에 대하여, 도 5에 도시하는 제1 예의 처리 장치를 사용해서 표면 처리 및 전처리를 행한 후, 플라스마 CVD에 의해 그래핀 구조체를 형성하였다. 표면 처리 및 플라스마 CVD는 조건을 고정해서 실시하고, 전처리 시의 시간을 변화시켰다.
- [0165] 제조 조건으로서는, 기판 온도: 700°C, 압력: 0.4Torr로 고정하고, 다른 조건은 이하와 같이 하였다. 이때의 프로세스 시퀀스를 통합해서 도 13에 도시하였다.
- [0166] · 표면 처리
- [0167] Ar 가스: 35sccm
- [0168] H<sub>2</sub> 가스: 2sccm
- [0169] 마이크로파 파워: 300W
- [0170] 시간: 10min
- [0171] · 전처리
- [0172] Ar 가스: 50sccm
- [0173] H<sub>2</sub> 가스: 0.1sccm
- [0174] C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스: 1sccm
- [0175] 시간: 10 내지 600sec
- [0176] · 플라스마 CVD
- [0177] Ar 가스: 50sccm
- [0178] H<sub>2</sub> 가스: 0.1sccm
- [0179] C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스: 1sccm
- [0180] 마이크로파 파워: 425W
- [0181] 시간: 1.5min
- [0182] 각 조건에서 형성된 그래핀 구조체에 대해서, 라만 스펙트럼의 D 밴드 강도에 의해 성막량을 파악했다(성막량의 증가에 수반해서 D 밴드 강도가 증가함). 도 14는, 전처리 시간과 D 밴드 강도(임의 단위)의 관계를 도시하는 도면이다. 이 도면에 도시하는 바와 같이, 전처리 시간의 증가와 함께, D 밴드 강도, 즉 성막량이 증가하고 있는 것이 확인되었다. 또한, 도 15에, 전처리 시간을 10sec, 60sec, 120sec으로 했을 때의 표면의 SEM 사진을 나타내는데, SEM 사진으로부터 전처리 시간의 증가와 함께 피복률(커버리지)이 향상되는 것을 알 수 있다. 이상의 결과는, 전처리 시간의 증가와 함께, 그래핀 구조체의 핵 생성 밀도가 증가하는 것을 시사하고 있다.
- [0183] <다른 적용>
- [0184] 이상, 실시 형태에 대해서 설명했지만, 금회 개시된 실시 형태는, 모든 점에서 예시이며 제한적인 것이 아니라고 생각되어야 한다. 상기 실시 형태는, 첨부의 특히 청구 범위 및 그 주지를 일탈하지 않고, 다양한 형태에서 생략, 치환, 변경되어도 된다.
- [0185] 예를 들어, 플라스마 CVD는, 마이크로파 플라스마 CVD로 한정되지 않는다. 또한, 리모트 마이크로파 플라스마 CVD를 행하기 위한 처리 장치는 상기 예에 한하지 않고, 다양한 타입의 처리 장치를 사용할 수 있다.
- [0186] 또한, 그래핀 구조체를 형성하기 위한 기판으로서, Si 등의 반도체를 베이스로 한 반도체 웨이퍼를 예로 들어 설명했지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

### 부호의 설명

- [0187] 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: 기판

301: 반도체 기체

302: 절연막

303: 배리어막

304: 금속막

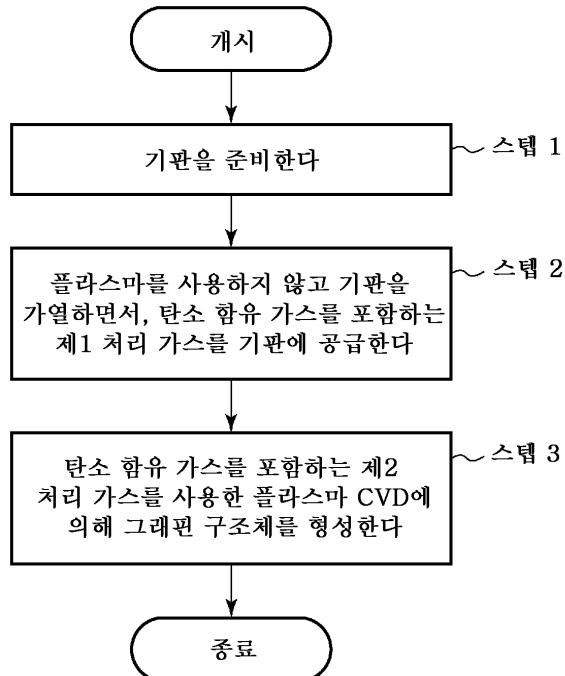
310: 핵

320: 그래핀 구조체

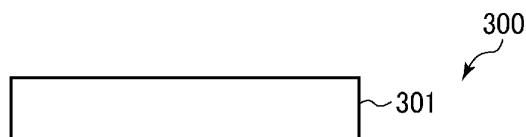
W: 웨이퍼

## 도면

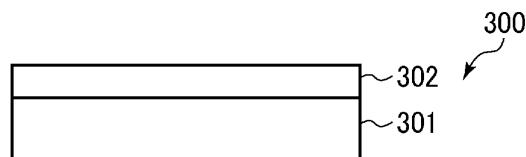
### 도면1



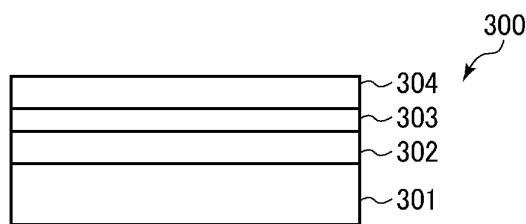
도면2a



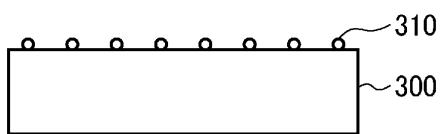
도면2b



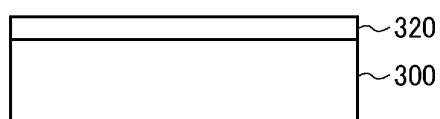
도면2c



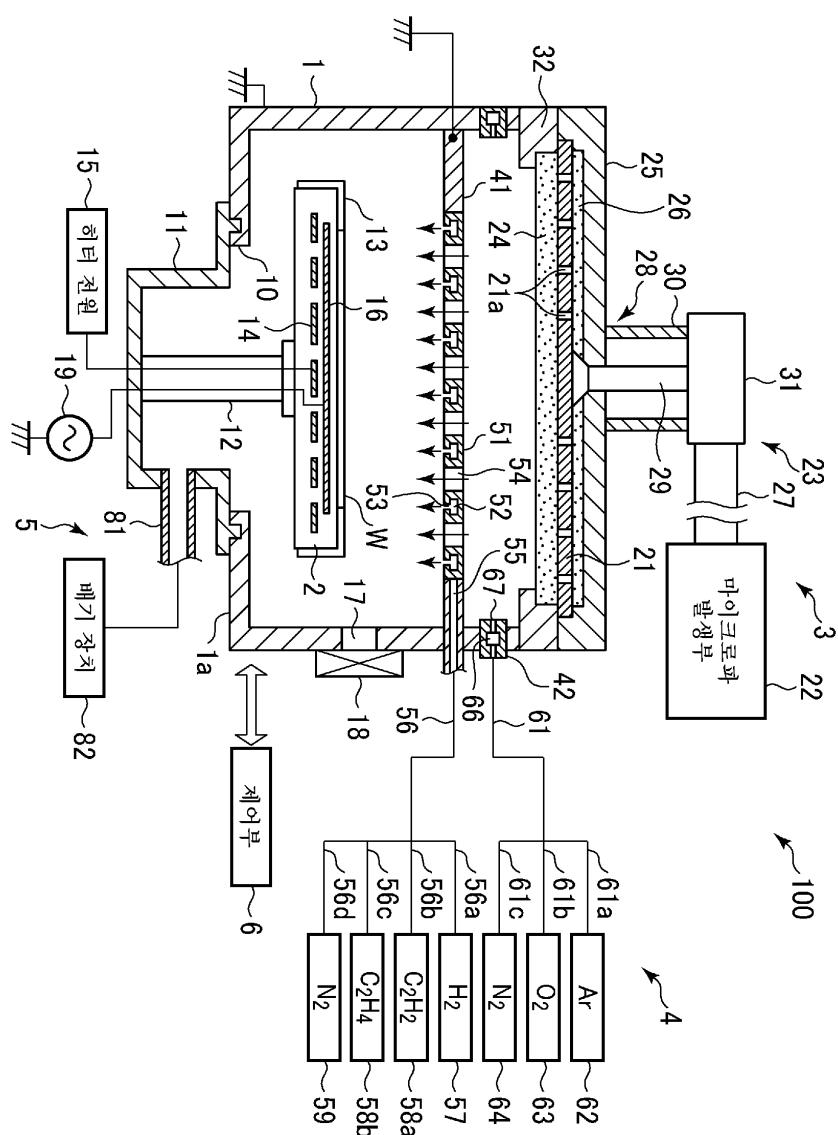
도면3



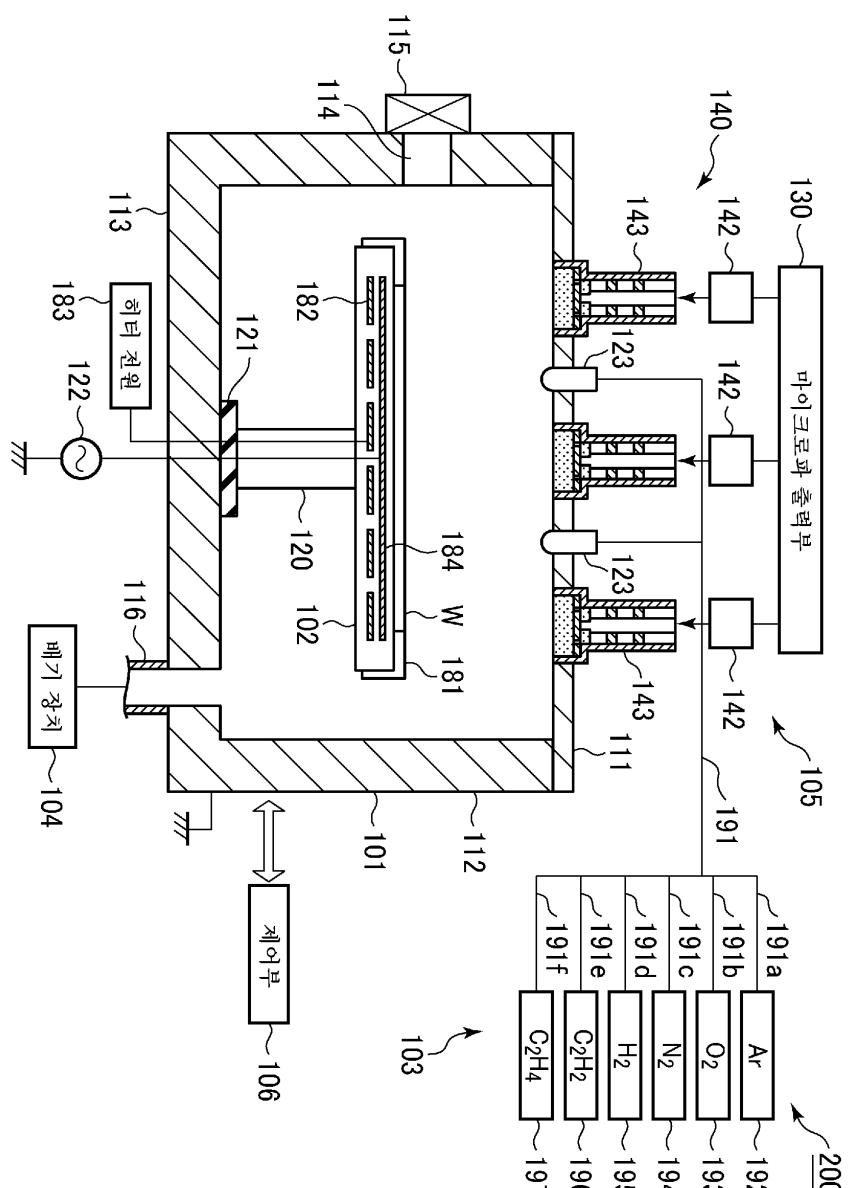
도면4



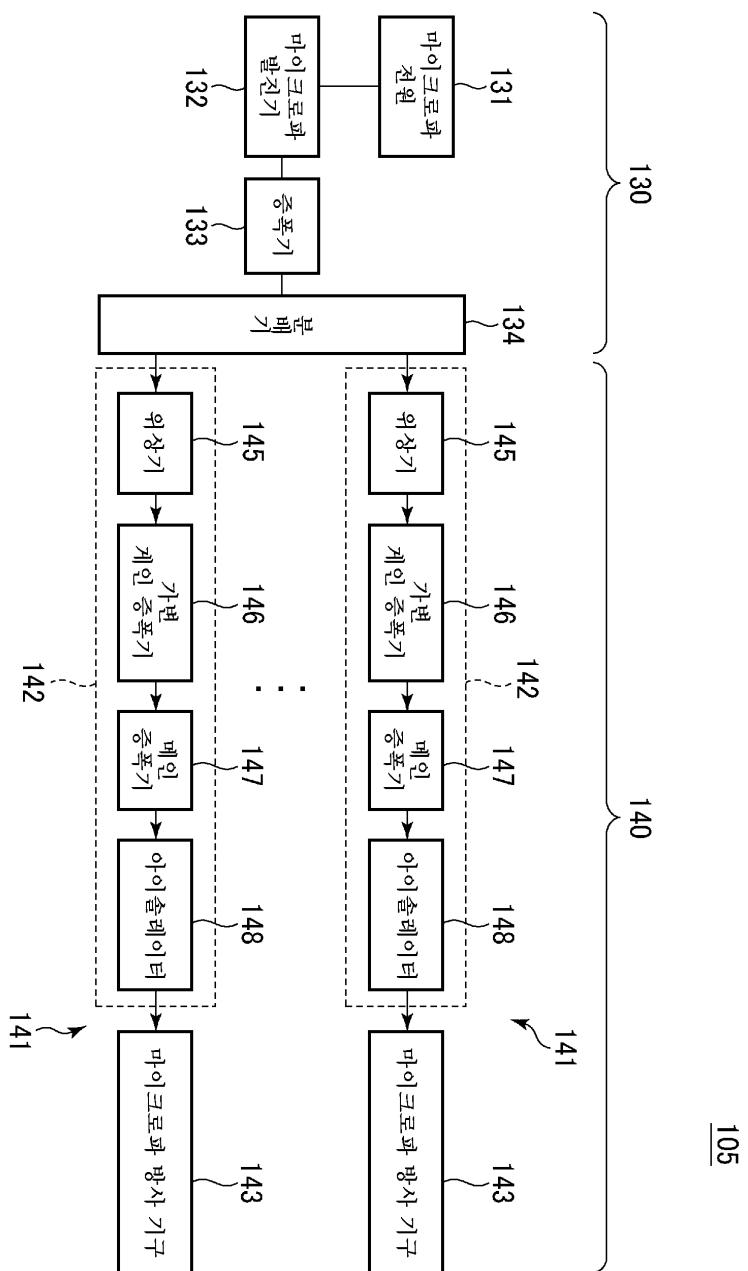
도면5



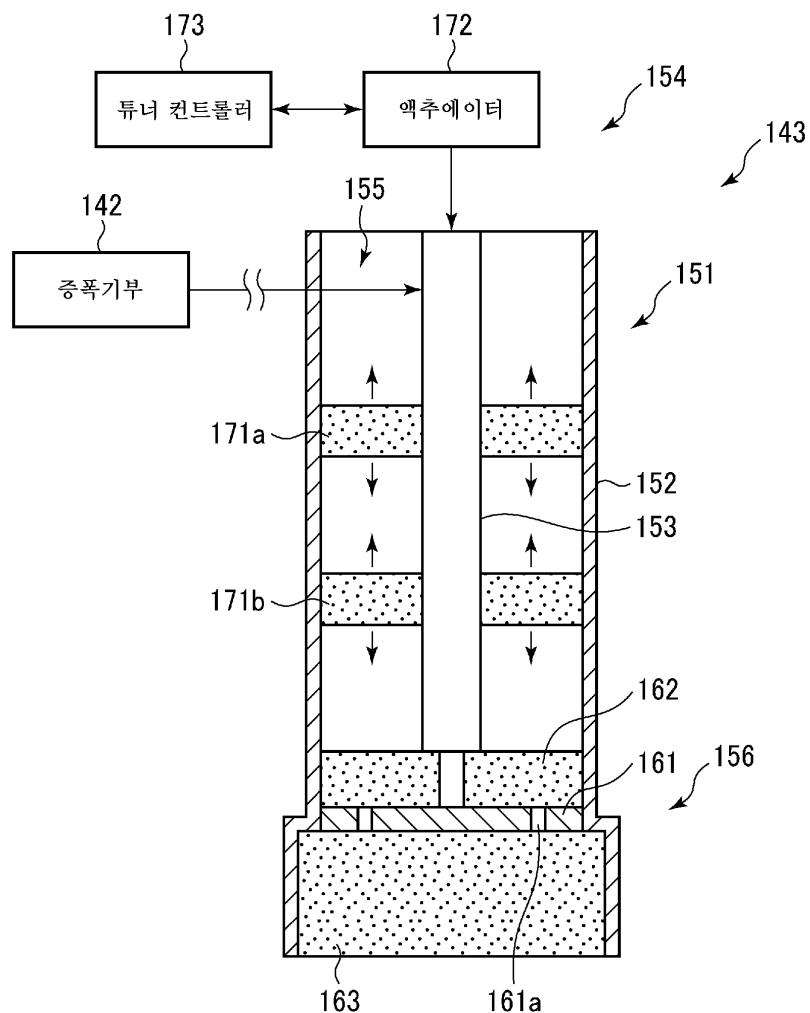
도면6



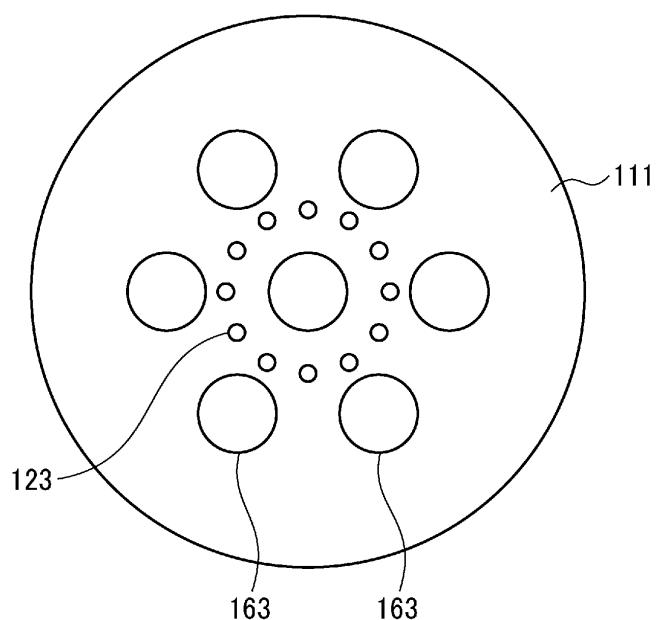
도면7



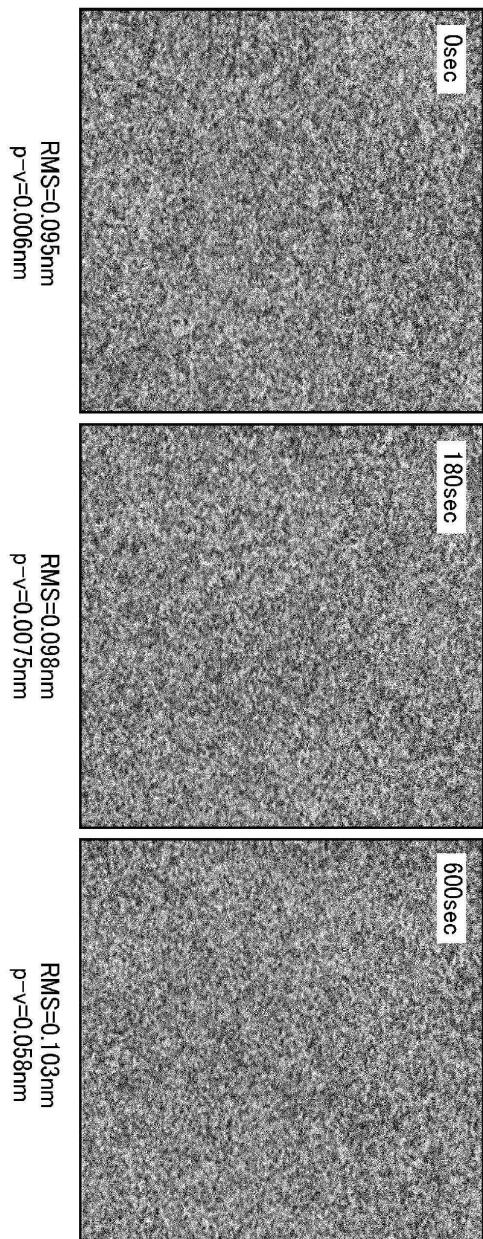
도면8



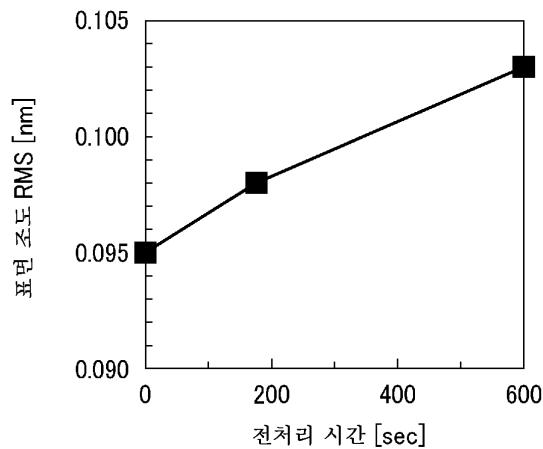
도면9



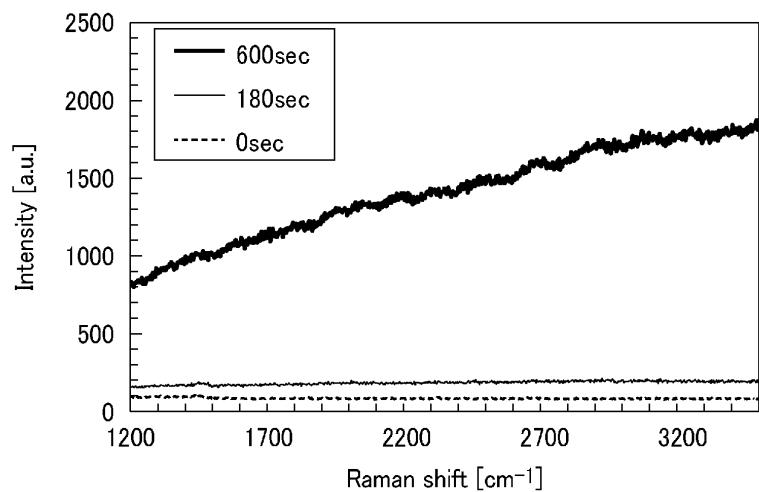
도면10



도면11



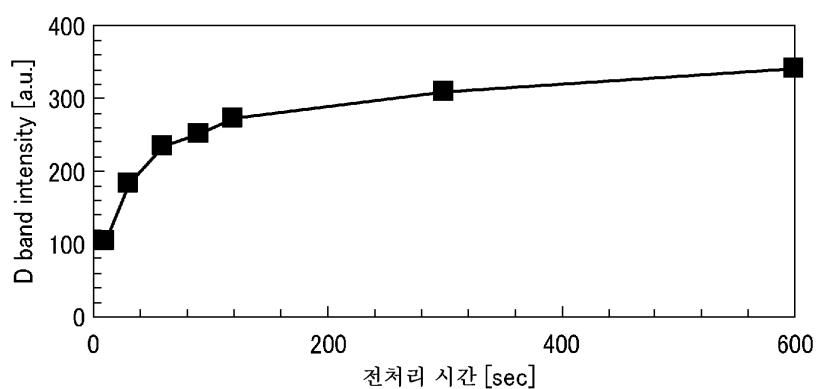
도면12



도면13

	표면 처리 10min	전처리 10~600sec	플라스마 CVD 1.5min
Ar	35sccm	50sccm	
H <sub>2</sub>	2sccm	0.1sccm	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0sccm	1sccm	
マイ크로파 파워	300W		425W

도면14



도면15

