

2012B1029, 2013A1017

BL17SU

次世代 CMOS チャネル実現に向けたグラフェン・触媒局所界面構造の 光電子顕微鏡による研究

Study of the Local Interface Structures between Graphene and Catalyst Metals Measured by PEEM for the Future CMOS Channel

近藤 大雄^{a,b}, 林 賢二郎^{a,b}, 山口 淳一^{a,b}, 佐藤 信太郎^{a,b}, 横山 直樹^{a,b}
Daiyu Kondo^{a,b}, Kenjiro Hayashi^{a,b}, Junichi Yamaguchi^{a,b}, Shintaro Sato^{a,b}, Naoki Yokoyama^{a,b}

^a 産業技術総合研究所 グリーン・ナノエレクトロニクスセンター, ^b (株)富士通研究所

^a Green Nanoelectronics Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

^b Fujitsu Laboratories, Ltd.

我々はグラフェンのチャネル材料としての高いポテンシャルに着目し、次世代 CMOS チャネル候補として大面積基板上での成長技術や FET トランジスタ作製プロセス開発を行ってきた。銅などの金属触媒上に CVD 合成したグラフェンのドメイン構造を 1 nm 前後の比較的長い平均自由行程を有する軟 X 線を用いた PEEM により観測し、光電子顕微鏡像からグラフェン層数やドメイン形状などの構造に関する情報を得たのち、各ドメインや任意の場所ごとのグラフェンと触媒金属に由来する局所領域吸収スペクトル及び電子線回折を実施した。その結果、今回新たに最適化を実施した島状グラフェンが、シングルドメインの単層グラフェンであることが明らかとなり、島状グラフェンが合成した触媒の状態とその他の場所について金属状態の違いを確認することができた。

キーワード : PEEM、LEEM、グラフェン、CMOS

背景と研究目的 :

近年、低炭素社会実現に向けた技術開発のニーズは様々な分野において大きくなりつつあり、半導体技術においてもその一環としてさらなる高速化及び低消費電力化が求められている。今日まで、そのような半導体デバイスの性能向上は微細化によって達成されてきたが、微細化による弊害やその限界が指摘されつつあることから、より高速化・低消費電力化が実現可能な代替材料が必要となっている。中でもグラファイト一層分ならぬグラフェンは、シリコンと比較して圧倒的に高い電子移動度や高い熱伝導性から次世代のチャネル材料・配線材料として大きな注目を集めている[1]。我々は次世代 CMOS チャネル候補としてのグラフェンの高いポテンシャルに着目し、グラフェン大面積基板上での成長技術や FET 作製プロセス開発を行ってきた[2]。さらに、2009 年の内閣府総合科学技術会議にて採択された最先端研究開発支援プログラム研究課題の一つ「グリーン・ナノエレクトロニクスのコア技術開発」を元に、グラフェンを用いた低消費電力デバイスの実現を目指しつくばの産総研を中心として研究開発を展開していた。

これまで、従来は転写なしでは作製できなかったグラフェン FET を CVD 合成後に転写なしで直接基板上に作製することに成功し、現在の半導体プロセスにより親和性の高い作製プロセスを提案した[2]。しかし、得られたグラフェンのデバイス特性は想定を大きく下回る結果となっており、今後大面積基板へのグラフェンチャネル展開を図る上でもデバイス特性の向上は重要な解決課題となっている。想定外の結果が得られた理由の一つとして、CVD 合成で得たグラフェンのドメインのサイズ、形状や構造が不均一であることが挙げられる。今後、本来の高い物理特性を活かしたグラフェン FET を実現させるためには、均一なドメインを有するグラフェンが必須であり、グラフェンドメインの制御は避けて通ることはできない。

そこで本研究では、銅などの金属触媒上に CVD 合成したグラフェンのドメイン構造を 1 nm 前後の比較的長い平均自由行程を有する軟 X 線を用いた光電子顕微鏡 (Photo Emission Electron Microscopy: PEEM) により観測し、光電子顕微鏡像からグラフェン層数やドメイン形状などの構造に関する情報を得たのち、各ドメインや任意の場所ごとのグラフェンと触媒金属に由来する局所領域吸収スペクトル及び電子線回折を実施する。特に、一部分に形成された島状グラフェンは

他の領域よりも優先的にグラフェンが合成された領域であり、その領域のみの情報を抽出できることはグラフェンの形成を制御する観点からも大変意義深い。得られた結果を元に最適化された CVD 条件により合成されたグラフェンを適用することで、従来よりもグラフェン FET の特性を大きく向上させることを本研究の目的とする。得られた結果を元に最適なゲートスタック候補の選定が可能となり、グラフェン FET 構造、作製プロセスの開発に大きく貢献することとなる。なお、当初は基板温度を変えた PEEM 測定も計画していたが、測定難度が高かった上に PEEM 観察中の試料帯電の克服も必要であったため、室温のみの測定となった。

実験：

実験は BL17SU で行った。試料にはサファイア基板上に堆積した銅薄膜上に合成した単層グラフェンを用いた。以前合成したグラフェンは熱酸化膜付きシリコン基板上に堆積した触媒薄膜を用いており[2]、触媒薄膜の膜質に伴うグレインサイズがグラフェンのドメインバラつきに影響を与えたと考えたためである。単層グラフェン観察と合わせて比較のために、サファイア基板上に堆積したコバルト薄膜上に合成した多層グラフェンも合わせて試料として用いた。ほとんどカーボンが固溶しない銅では一般的に単層グラフェンが合成できることが知られているが[3]、固溶度の高いコバルトでは多層グラフェンが合成することが知られている[2]。放射光による実験の前に試料の測定領域のグラフェンの層数や結晶構造の評価のため、全体の低エネルギー電子顕微鏡 (Low Energy Electron Microscopy: LEEM) 像 (明視野像) と低速電子線回折 (Low Energy Electron Diffraction: LEED) 及び各 LEED スポットに対応する LEEM の暗視野像の測定を行い、得られた島状グラフェンが単層であるかどうか、さらにはマルチドメインかシングルドメインであるか評価を行った。試料評価を行った後、同じ領域においてカーボン (C) と酸素 (O) の K edge 並びに銅 (Cu) とコバルト (Co) の L edge の吸収端近傍における PEEM 測定を軟エクセス線により実施した。BL17SU では、300~2000 eV の幅広いエネルギー範囲を利用することが可能である。

結果および考察：

実験では、最初に LEEM を用い CVD 合成で作製した島状グラフェンが、単層グラフェンであることを STV (Start Voltage) スキャン図でシングルのディップが得られたことにより同定した[4]。なお、STV スキャンとは、LEEM における入射電子エネルギーを連続して可変とすることで得られる強度分布である。この際、比較のために多層グラフェンも同様のディップの確認を行い、多層と単層の違いの判別が容易であることがわかった。なお、この島状グラフェンは Raman 分光により高い G バンド強度/D バンド強度比を示したことから[2-4]、高品質なグラフェンであること

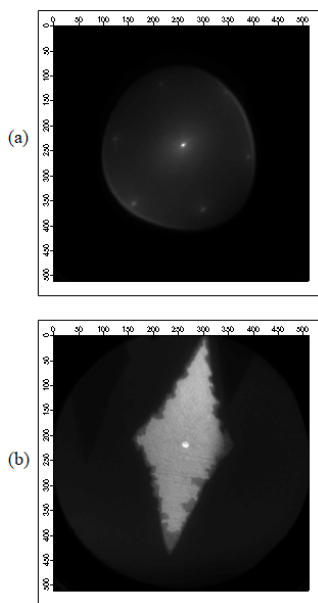


図 1. (a) 島状グラフェン由来のマイクロ LEED パターン及び (b) LEEM 像。

も事前に確認している。さらに、この島状グラフェンをマイクロ LEED (E=50 eV) により分析し、図 1(a) に示すように同じ島内において 1x1 の 6 回対称のシングルスポットを観察した。得られた LEED パターンはグラファイトであれば 0001 面を示唆している。さらに、LEED パターンにおけるシングルスポット由来の暗視野像 (図 1(b)) において島状グラフェンの形状が明視野像と一致していることを LEEM により明らかにし (Field of view=30 μm)、今回サファイア上の銅膜上で得られた島状単層グラフェンはシングルドメインであると結論付けた。この結果、今回得られたグラフェンは以前の条件

[2]とは異なり、高品質な単層のシングルドメインであることを示唆している。同じ方位の島状単層グラフェンドメインが基板上全面に成長することにより、グラ

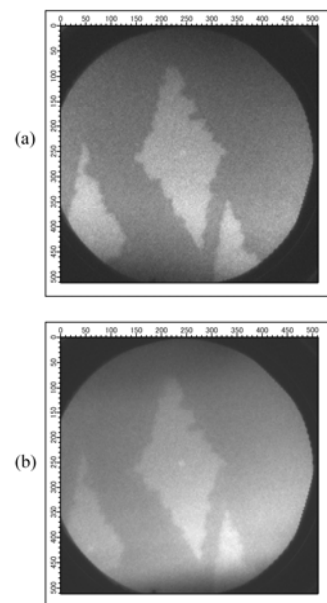


図 2. (a) C の K edge 及び (b) Cu の L edge の吸収端近傍における PEEM 像。

フェン FET 特性向上が期待される。さらに、コバルトから合成した多層グラフェンについても同様に高品質な多層のシングルドメインであることを支持する結果を得た。

続いて同様の視野を PEEM で観測を行った (Field of view=30 μm)。図 2 に(a)C の K edge と(b)Cu の L edge の吸収端近傍における PEEM 像を示す。図のように何れの PEEM 像においてひし形の島状グラフェンの形状に応じた濃淡が明確に観察された。カーボン由来の PEEM 像から、単層グラフェン島状構造以外にはカーボンは存在せず、PEEM 像からはグラフェンが優先的に菱形の島状構造の内部で均一に合成されたことが分かった。さらに、島状構造の端部の凹凸部分は LEEM 像と同様に PEEM 像でも観察でき、凹凸部分はカーボンの有無から実際に合成時に生じた成長端であることが示唆された。

今回用いた成長初期の試料のさらに長時間成長した場合、グラフェンは表面全面を覆うことになるが、その条件での断面透過電子顕微鏡と組成分析を行ったところ、グラフェン直下の金属は金属状態が支配的であることが分かった。今回 PEEM で得られた銅と酸素の吸収スペクトルでも、島状グラフェンの直下にある下地触媒である銅の化学状態はそれ以外の場所と比較すると金属状態がやや支配的であることが示唆された。単層グラフェンが存在することで、合成後に触媒である銅の表面の酸化の進行が抑制されている可能性が高いと考えられる。

以上のように、今回合成したグラフェンドメインがシングルドメインの単層グラフェンであることが明らかとなり、FET に適用した場合にグラフェン本来の高い物理特性を活かすことが可能となる均一なドメインを有するグラフェンを合成できたことが示唆された。

まとめ：

以上のように、今回新たに最適化を実施した島状グラフェンが、シングルドメインの単層グラフェンであることが明らかとなり、FET に適用した場合にグラフェン本来の高い物理特性を活かすことが可能となる均一なドメインを有するグラフェンを合成できたことが示唆された。

参考文献：

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [2] D. Kondo *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **3**, 025102 (2010).
- [3] X. S. Li *et al.*, *Science*, **324**, 1312 (2009).
- [4] H. Hibino *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 374005 (2010).