

【公開版】

令和元年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「金属蒸気触媒 CVD 技術を用いたミニマルファブ用絶縁基板上グラ
フェン直接合成装置の開発」

研究開発成果等報告書

令和2年5月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 一般財団法人金属系材料研究開発センター

目 次（例）

第1章 研究開発の概要

1－1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1. 研究開発の概要

（1）研究開発の背景

研究開発の概要

研究開発の背景

- ・研究開発動向
- ・社会的ニーズ

川下企業の課題

- ・現状のグラフェン成膜技術
- ・試作開発品の生産性について

川下企業のニーズ

研究開発の目的

研究開発の方向性

- ・金属蒸気触媒 CVD 手法の高度化
- ・ミニマルファブ生産システムへの対応
- ・研究開発テーマ

（2）研究目標

1－2 研究体制

研究開発体制

1－3 成果概要

1－4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

最終章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1. 研究開発の概要

(1) 研究開発の背景

研究開発の概要

絶縁基板上へのグラフェン合成を可能とする金属蒸気を触媒に用いた CVD 手法による絶縁基板上へのグラフェン直接合成技術と、半導体製造装置の小型化と高性能化、多品種少量生産に対応した低コスト化を可能にする革新的生産システムであるミニマルファブ生産システムを融合した、ミニマルグラフェン合成装置を開発した。

金属蒸気触媒 CVD 技術のミニマルファブシステム化を実現するためには金属蒸気触媒供給ユニットの低温化・省エネルギー化が重要となる。本申請では金属錯体材料及びプラズマを用いた新規金属蒸気触媒生成技術を開発することで低温化、省エネルギー化を実現した。

更に、当該装置で成膜グラフェンを用いたデバイス加工基盤技術を開発して、最先端材料であるグラフェンの電子デバイスとしての産業応用分野を開拓可能となった。

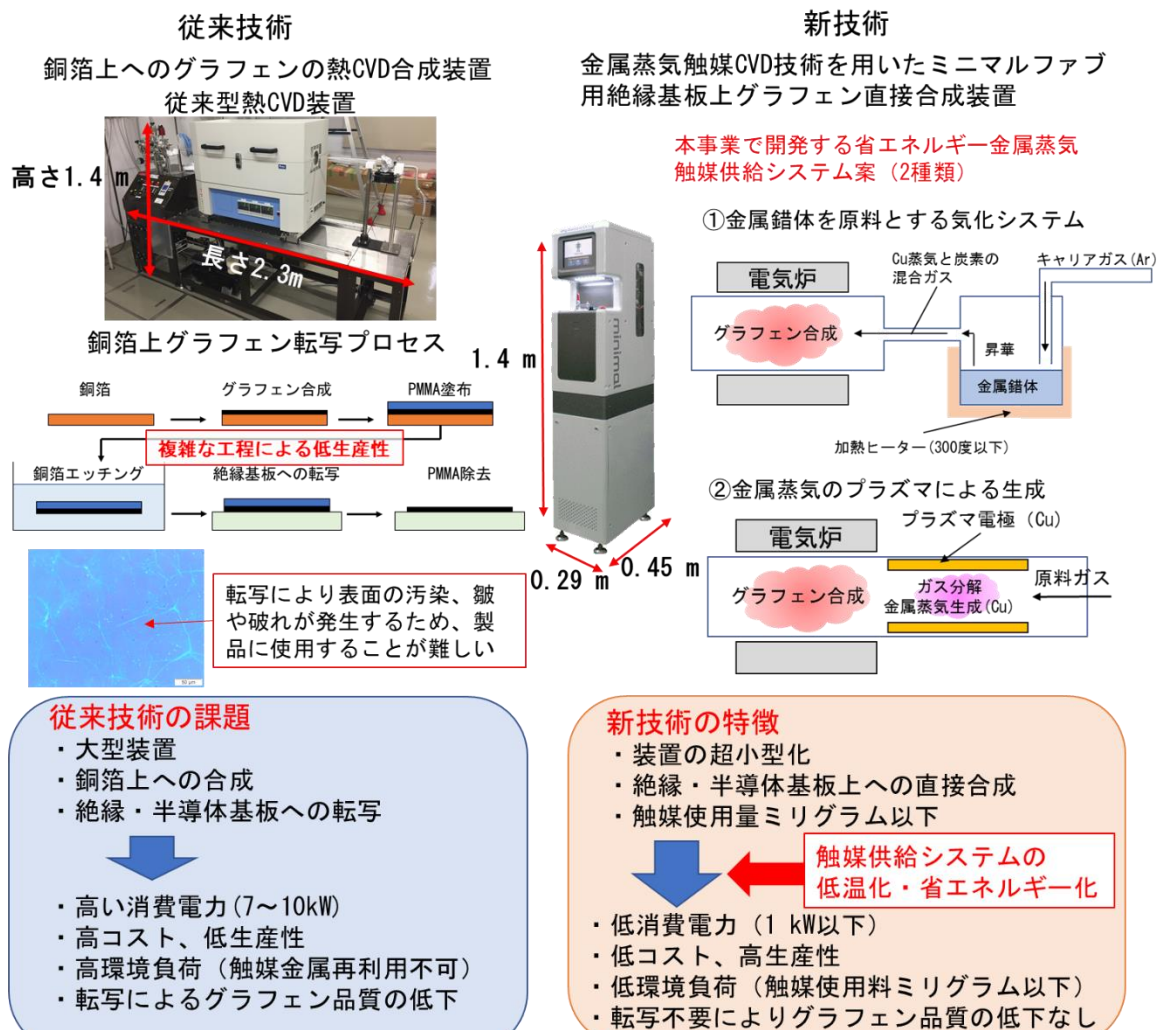


図1：ミニマルグラフェン成膜装置開発の概要

研究開発の背景

・研究開発動向

グラフェンはグラファイト1層からなる炭素原子の2次元シート材料で、2010年のノーベル物理学賞の対象となった最先端のナノ炭素材料である。グラフェンは高いキャリア移動度、化学的安定性、機械的強靱性、耐電流密度といった従来にはない優れた物性を有するため、次世代の半導体デバイスのチャネル材料・配線材料、タッチパネルディスプレイ、太陽電池、有機EL照明用途の透明電極、二次電池の負極材料、スーパーキャパシタの電極、MEMSデバイス材料など様々な産業への応用が期待されており、世界中の大学や研究機関で精力的に研究が進んでいる(図2参照)。

しかしながら、産業界ではグラフェンを用いた応用は、粉碎したグラファイトを導電フィラーとして樹脂やゴムに混合した導電性樹脂や導電性ゴム材料にとどまり、大学や公的研究機関で研究されているようなグラフェンを用いた電子デバイス応用までには発展していない。

グラフェンの優れた特性と期待される応用

グラフェン・・・原子一層の厚みのsp²結合の炭素の2次元シート

主な特徴	期待される応用例
高い電荷移動度 (Si の100倍, 200000 cm ² /Vs)	高周波アナログ素子
軽量・薄層・光透過性	フレキシブル透明電極 メンブレンデバイス
高い比表面積 (~2500 m ² /g)	電池・キャパシタ
高電流密度耐性 (Cuの約100倍)	LSI配線
物質不透過性	ガスバリア材料
機械的強度 (ヤング率1 TPa以上)	MEMSデバイス
高い熱伝導度 (ダイヤモンド以上、5000 W/mk)	放熱材料
化学的安定性	保護膜、センサーなど

図2：グラフェンの物性と期待される応用

(赤字が、開発した装置で成膜したグラフェンが利用できる特徴)

・社会的ニーズ

前述のように様々な応用が期待されているグラフェンであるが、半導体電子デバイスの観点からのニーズとしては、フラッシュメモリの省電力化・大容量化を目的とした配線・コンタクト電極材料、希少金属使用量削減を目的としたITO代替の透明電極、従来デバイスの高感度化を目的とした、高感度MEMSマイク、高感度センサー（ガス・バイオ）、MEMS超音波素子等のメンブレン材料への利用が挙げられる。これらのニーズを満たすためにグラフェン成膜装置には、絶縁基板上へのグラフェンの直接成膜、成膜グラフェンの面内均一性、成膜グラフェンの厚み制御性、グラフェン成膜の生産性向上を実現する必要があった。

川下企業の課題

・現状のグラフェン成膜技術

現在、最先端の研究の現場で使用されているグラフェンの多くは、銅箔の表面に熱CVD法を用いて合成されている。グラフェンを電子デバイスとして加工するためには、銅箔上に合成したグラフェン表面に有機ポリマーを塗布し、銅箔をウェットプロセスですべて溶解した後に、溶液の中で目的とする基板上へ貼り付ける“転写プロセス”が必要となる。この際に、グラフェン表面が汚染され、破れや皺が発生する。この転写プロセスは研究レベルではすべて手作業で実施しており複雑で繊細なプロセスである。また、使用した触媒金属（銅箔）をすべて溶解してしまうため、量産性、コスト、環境負荷において下記の課題がある。

①転写プロセスによる低生産性

②転写プロセスによるグラフェン品質（破れ、表面汚染、皺の発生など）の低下

③転写プロセスにより溶解する触媒金属（銅箔）の環境問題

④使用する触媒金属が多量であり、再利用が出来ないため高コスト

・試作開発品の生産性について

現在グラフェンの電子デバイス応用は研究開発段階である、その為、今回のような新材料を用いた電子デバイス開発においては、大量生産方式を採用しているメガファブでは、既存のラインを使用することが出来ず、別のラインを構築する必要がある。

【公開版】

しかし、新たなラインを構築すると大規模な設備投資が必要で、1ラインを準備するために、5千億円程度の費用が必要になる。さらに、新たな材料を用いたデバイス応用のための試作開発時において納期と、コストで下記課題がある。

- ①マスク（パターニングの原版）に1年程度の作製期間と数千万円の費用が必要
- ②試作のために1ロット（大口径）分の費用（数百万円）と期間（数ヶ月）が必要
- ③クリーンルームを必要とするため、莫大な維持管理費用が必要

川下企業のニーズ

本アドバイザーである浜松ホトニクス株式会社をはじめとする川下企業や大学・公的研究機関からは、グラフェンの電子デバイス応用に対して下記の様なニーズがあった。

- ①半導体・絶縁体基板に高品質なグラフェン膜を低コストにて直接成膜可能な成膜装置
- ②結晶性、膜厚の面内均一性
- ③成膜グラフェンの膜厚制御性
- ④安定した多品種少量生産が可能な生産ラインの構築
- ⑤グラフェンを用いた電子デバイス製造のための基盤プロセス技術

研究開発の目的

多品種少量用のグラフェン膜を直接成膜可能な成膜装置の開発と
グラフェンを用いた次世代電子デバイスための基盤加工技術の確立

研究開発の方向性

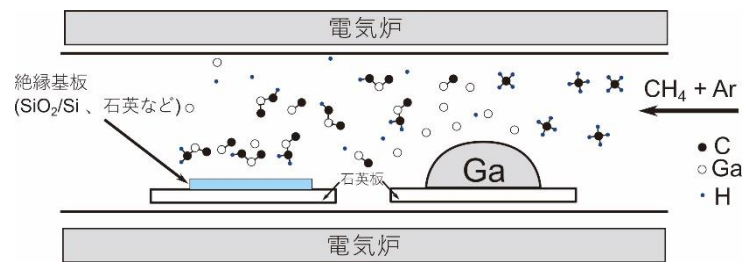
・金属蒸気触媒 CVD 手法の高度化

産業技術総合研究所で開発された触媒金属を蒸気として供給する金属蒸気触媒 CVD 手法では、層数を制御した比較的高品質のグラフェンを大面積絶縁基板上に直接合成することが可能である[1]。更に、金属触媒を蒸気として供給するために、一度のプロセスで使用する金属量はミリグラム以下と非常に少量である（図3参照）。

また、熱酸化膜付きシリコン基板に直接合成したグラフェンを用いてグラフェン/酸化膜/半導体積層構造の平面型電子放出デバイスを試作し、従来型デバイスのおよそ1000倍特性が向上することを実証している[2]。

【公開版】

これは、本手法によって成膜したグラフェンが従来の半導体微細加工プロセスに問題なく適合可能であること、更に従来にはない高機能な電子デバイス材料として機能することを意味しており、グラフェンの電子デバイス産業を開拓するものである。しかしながら、本手法を用いたグラフェン合成装置はプロトタイプ機であるため、すべての操作がマニュアル動作であり、グラフェンを用いた電子デバイスを産業として展開するには生産装置としての更なる高度化が必要であった。



参考文献

- [1]K. Murakami et al., Appl. Phys. Lett. 106, 93112 (2015).
- [2]K. Murakami et al., Appl. Phys. Lett. 108, 83506 (2016).

・ミニマルファブ生産システムへの対応

ミニマルファブ生産システムは半導体製造装置の小型化と高性能化、多品種少量生産に対応した低コスト化を可能にする革新的生産システムとして日本で提唱され開発が進んでいる。ミニマルファブ生産システムは、ハーフィンチウェハと、そのウェハを格納する特殊なケースによる局所クリーン化と自動搬送システムを用いたクリーンルーム不要の多品種少量生産方式を採用しており、装置が小型化されることにより低コストでの設備投資にて、デバイス生産ラインが構築可能であることを特徴としている。また、ミニマルファブ生産システムではデバイスのデザイン時に、マスクレス方法を採用しているため、今回の川下企業のニーズである、デバイス開発時の低コスト化と短納期化に最適な技術である。ミニマルファブのもう一つの特徴は、最先端の研究開発と製品の量産を一つの生産システムで実現可能な点にある。グラフェン成膜装置のミニマルファブ生産システム化により、大学や公的研究機関で研究されているグラフェンを用いた最先端の電子デバイスを、シームレスに産業へと発展が可能となった。

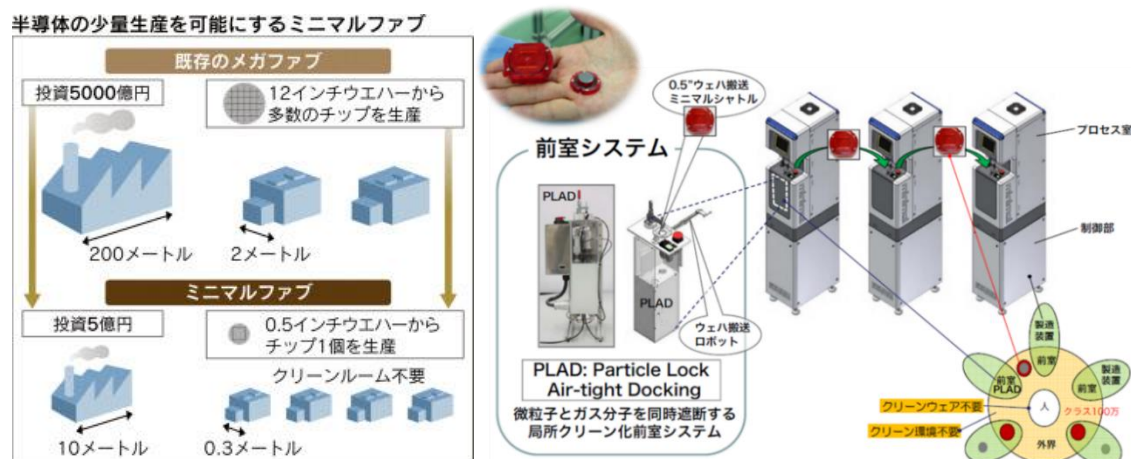


図 4 ミニマルファブ生産システムの概要

ミニマルファブ生産システムは、既に豊橋技術科学大学や英国サザンプトン大学などが導入に向けて動いており、ファウンダリー事業も複数社が計画している状況にあり、グラフェン成膜装置のミニマルファブ生産システム化によりグラフェンを用いた電子デバイスの産業化を促進することが期待される。

・研究開発テーマ

上記川下企業のニーズを満たす為ミニマルファブ生産システムに産総研で開発した金属蒸気触媒 CVD 方による絶縁基板上グラフェン直接成膜技術を融合した、ミニマルグラフェン CVD 装置が必要である。また、グラフェンを用いた電子デバイス製造のための基盤プロセス技術の開発も必要である。ミニマルグラフェン CVD 装置及びグラフェンデバイス製造のための基盤プロセス技術実現のために、機能面、プロセス面、対応すべきデバイス面から課題の分析を行い、研究開発テーマを図 5 のように設定した。

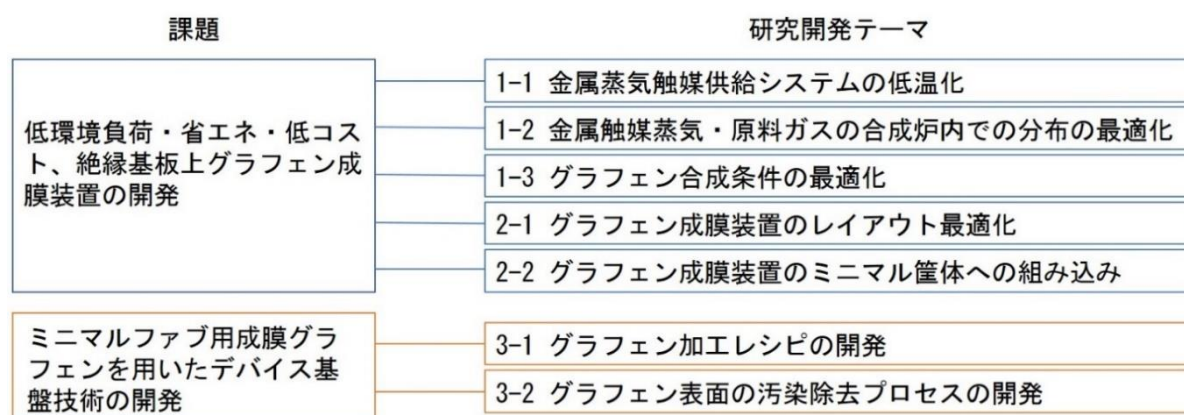


図 5：分析した課題と研究開発テーマ

(2) 研究目標

川下企業アドバイザーからは、グラフェン電子デバイス応用に関して、MEMS マイク、MEMS 超音波素子、MEMS 圧力センサー向けのメンブレン材料としてのニーズが最も高い。

このような川下企業の用途で要求されるグラフェン成膜装置および成膜可能なグラフェンの性能を優先項目順に列挙すると

- ①成膜グラフェンの膜厚の面内均一性、
 - ②成膜グラフェンの膜厚制御性、
 - ③成膜グラフェンの結晶性の面内均一性、
 - ④成膜グラフェンの結晶性
- である。

MEMS 向けメンブレン構造体として要求される成膜グラフェンの膜厚分布は $\pm 5\%$ 以内である。これら川下企業のニーズを踏まえて、各開発項目に関して高度化目標を設定した。尚、グラフェンの結晶性はラマン分光スペクトルによって評価することとする。一般に、グラフェンのラマン分光スペクトルではグラフェン面内の振動モードに由来するGバンドピークとグラフェンの欠陥に由来するDバンドピークが観察される。GバンドピークとDバンドピークの比(G/D比)によって、グラフェンの結晶性を評価することができ、G/D比が高いほどグラフェンの結晶性が良い。これまで絶縁基板上に直接成膜したグラフェンのG/D比は0.5程度が最高値であった。本事業では開発する触媒金属蒸気供給システムを用いて触媒蒸気供給量の制御することによりG/D比1以上を目標とした。下記に事業内で設定した各テーマ毎の目標値を記載する。

1. 半導体・絶縁基板上へのグラフェン成膜技術の最適化

【1-1 金属蒸気触媒供給システムの低温化（産業技術総合研究所）】

最終目標：金属蒸気触媒供給システムにおける金属蒸気触媒生成温度を 300°C 以下に低温化する。

【1-2 金属触媒蒸気・原料ガスの合成炉内での分布の最適化（ナノテクノロジー・インフラ株式会社）】

最終目標：計算機シミュレーションにより基板面内での金属蒸気・原料ガスの分布誤差 $\pm 5\%$ 以内となる条件を探索する。

【1-3 グラフェン合成条件の最適化（産業技術総合研究所）】

最終目標：

- ・ グラフェン膜厚の面内均一性±5 %以内
- ・ 成膜グラフェンの膜厚制御性±5 %以内、
- ・ 成膜グラフェンの結晶性の面内均一性±5 %以内
- ・ 成膜グラフェンの結晶性ラマン分光スペクトルで G/D 比 1 以上

2. グラフェン成膜装置のミニマル化

【2-1 グラフェン成膜装置のレイアウト最適化（株式会社ナバテック）】

最終目標：各種電源系統、真空排気系統ガス導入系等の最適レイアウト実施

【2-2 グラフェン成膜装置のミニマル筐体への組み込み（株式会社ナバテック）】

最終目標：ミニマル規格に準ずるサイズ（装置サイズ：約 29 cm×45 cm×144cm）

3. 成膜グラフェンを用いたデバイス加工レシピの開発

【3-1. グラフェン加工レシピの開発（産業技術総合研究所）】

最終目標：ラマン分光スペクトル計測に置いて、G/D 比の悪化が 10 %以内となるグラフェン加工プロセスを確立する。

【3-2. グラフェン表面の汚染除去プロセスの開発（産業技術総合研究所）】

最終目標：ラマン分光スペクトル計測に置いて、G/D 比の悪化が 10 %以内となるグラフェン表面の汚染物除去プロセスを確立する。

1-2 研究体制

研究開発体制

本事業は下記図 6、および下記に記載の役割にて実施した。



図 6 研究開発体制

株式会社ナバテック(代表取締役 油谷 長俊・中筋 直孝 他)

各種真空装置、超高真空チャンバー作製技術、真空機器の作製技術を有しており、本研究では CVD 反応炉、金属触媒蒸気供給システムの作製、メカニカルシステムの設計・開発並びにミニマルファブに対応するための装置全体の設計・最適化を担当し装置化を実施し、今後の事業化に際しては情報収集・販売促進を実施する。

ナノテクノロジー・インスツルメンツ株式会社(代表取締役 金井 真樹)

グラフェン成膜装置の装置化、レシピ開発の補佐として、常圧 CVD 装置内部での原料ガス分布の計算機シミュレーションで高度な技術を保有している。本研究では、成膜グラフェンの均質化で重要となる金属蒸気触媒及び原料ガスの成膜基板面内での分布の計算機シミュレーションを担当した。

産業技術総合研究所(ナノエレクトロニクス研究部門 カスタムデバイスグループ 村上 勝久)

金属蒸気触媒 CVD によるグラフェンの絶縁基板上への直接合成手法の開発と当該手法で合成したグラフェンを用いた電子デバイスの開発に従事している。本研究では、金属蒸

【公開版】

気触媒供給システムの低温化、グラフェン合成条件の最適化、成膜グラフェンを用いたデバイス加工レシピといったコア技術部分の開発を担当した。

1-3 成果概要

1. 半導体・絶縁基板上へのグラフェン成膜技術の最適化

【1-1 金属蒸気触媒供給システムの低温化（産業技術総合研究所）】

金属蒸気触媒供給システムにおける金属蒸気触媒生成温度を 300℃以下に低温化した。

【1-2 金属触媒蒸気・原料ガスの合成炉内での分布の最適化（ナノテクノロジー・インフラ株式会社）】

計算機シミュレーションにより基板面内での金属蒸気・原料ガスの分布誤差±5%以内となる条件を探索した。

【1-3 グラフェン合成条件の最適化（産業技術総合研究所）】

- ・グラフェン膜厚の面内均一性±5 %以内
- ・成膜グラフェンの結晶性の面内均一性±5 %以内
- ・成膜グラフェンの結晶性ラマン分光スペクトルで G/D 比 1 以上 を達成した。

2. グラフェン成膜装置のミニマル化

【2-1 グラフェン成膜装置のレイアウト最適化（株式会社ナバテック）】

各種電源系統、真空排気系統ガス導入系等の最適レイアウトが決定した。

【2-2 グラフェン成膜装置のミニマル筐体への組み込み（株式会社ナバテック）】

ミニマル規格に準ずるサイズ（装置サイズ：約 29 cm×45 cm×144 cm）に組み込みが完了した。

3. 成膜グラフェンを用いたデバイス加工レシピの開発

【3-1. グラフェン加工レシピの開発（産業技術総合研究所）】

ラマン分光スペクトル計測に置いて、G/D 比の悪化が 10 %以内となるグラフェン加工プロセスを確立した。

【3-2. グラフェン表面の汚染除去プロセスの開発（産業技術総合研究所）】

ラマン分光スペクトル計測に置いて、G/D 比の悪化が 10 %以内となるグラフェン表面の汚染物除去プロセスを確立した。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

※ 対外的な問い合わせの担当者（所属・氏名・電話・FAX・E-mail）を記載

【総合窓口】

所属：株式会社ナバテック

氏名：油谷 長俊

電話：072-957-7107

FAX：072-957-7102

E-mail： aburatani@navatec.co.jp

【技術的内容窓口】

所属：国立研究開発法人産業技術総合研究所

氏名：村上 勝久

電話：029-861-4723

FAX：029-861-5507

E-mail： murakami.k@aist.go.jp

第2章 本論一（1）

1. 半導体・絶縁基板上へのグラフェン成膜技術の最適化

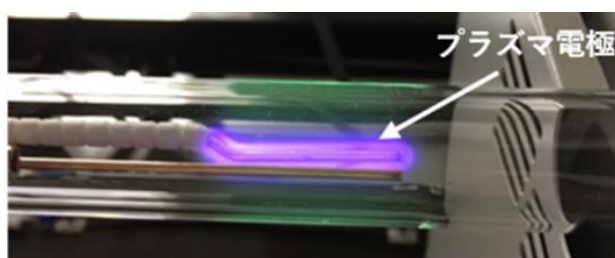
【1-1 金属蒸気触媒供給システムの低温化（産業技術総合研究所）】

金属蒸気触媒供給温度の 300 度以下への低温化を目的として①金属錯体原料の昇華による金属蒸気触媒の生成と、②触媒金属のプラズマスパッタによる金属蒸気の生成の 2つの方式を実施した。

①金属錯体原料の昇華による金属触媒蒸気の生成

金属錯体原料は、含有金属のグラフェン合成の触媒作用、取扱の安全性、原料コスト、材料の昇華温度を考慮して、銅アセチルアセトナートを選択した。リボンヒーターと温調機により銅アセチルアセトナートを 110～120 度に加熱することで、グラフェンの触媒となる銅蒸気とグラフェンの原料となる炭化水素ガスを生成可能であることを明らかにした。この時の消費電力は最大 68 W と従来の 1,050 度加熱の 5.3 kW から大幅の省エネルギー化を達成した。また原料の昇華量は 10mg/h であり従来のバルク金属の 1,050 度高温加熱と比較して金属蒸気供給量を 100 倍増加可能であることが分かった。更に、金属錯体原料から昇華した材料のみでグラフェンが合成できることを見出し、メタンガス等の可燃性ガスを使用すること無くグラフェンが合成可能であることを実証した。

②プラズマによる金属触媒蒸気の生成



プラズマ発光の様子（緑：Cuプラズマ、紫：Arプラズマ）

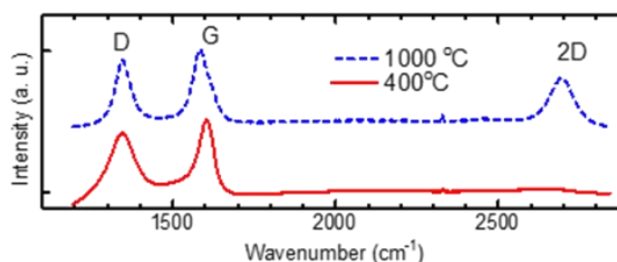


図7：プラズマ発光の様子と合成したグラフェンのラマン分光スペクトル

【公開版】

触媒蒸気としてグラフェン合成の触媒作用の観点から、銅をプラズマ電極として選択した。Ar ガスを用いた DC プラズマによりプラズマ電極をスパッタすることで、室温で約 3 W の投入電力により金属蒸気の生成が可能であることを明らかにした。更に、プラズマによりグラフェンの原料であるメタンガスの分解も同時に行うことにより、400 度の低温でグラフェンが合成可能であることを見出した（図 7 参照）。

上記 2 つの金属触媒蒸気の生成手法により、**初年度の目標である金属蒸気触媒供給手法の 300 度以下の低温化を達成した。**グラフェン合成温度 400 度への低温化が可能である点を考慮すると、現時点では金属蒸気触媒供給手法は触媒金属のプラズマスパッタが有効であると考えられるが、金属錯体昇華方式は安価・省スペースであり、可燃性のメタンガスを使用しないことからミニマル規格サイズ内への設置が容易であるという利点がある。

DC プラズマスパッタを用いた金属蒸気触媒供給システムの実証実験により、室温約 3W の投入電力により金属蒸気の生成が可能であることを明らかにした。しかしながら、DC プラズマスパッタによる金属蒸気生成では、①プラズマ生成におけるガス流量、ガス圧力、触媒電極間距離などの条件範囲が狭く、グラフェン合成の条件を大きく変えることができない、②プラズマ出力を高くすると触媒電極先端以外での異常放電が発生し、安定した金属蒸気の生成が難しくなる。という 2 点の問題があることが分かった。そこで、この 2 つの問題を解決するために、触媒電極をスパッタするためのアルゴンイオンの生成に高周波電力を用いた誘導結合型プラズマを利用し、触媒電極へ DC バイアスを印加することで触媒電極をスパッタし金属蒸気を生成する手法を考案し、実証実験を実施した（図 8 参照）。その結果、高周波電力 10W でアルゴン、メタン混合ガスによる安定したプラズマの生成が可能となり、触媒金属蒸気の原料となる銅電極に 360V の電圧を印加することで、電極先端で銅蒸気生成による緑色のプラズマ発光を確認した。更に DC プラズマスパッタとは異なり、異常放電は見られず安定した動作が可能であることが分かった。

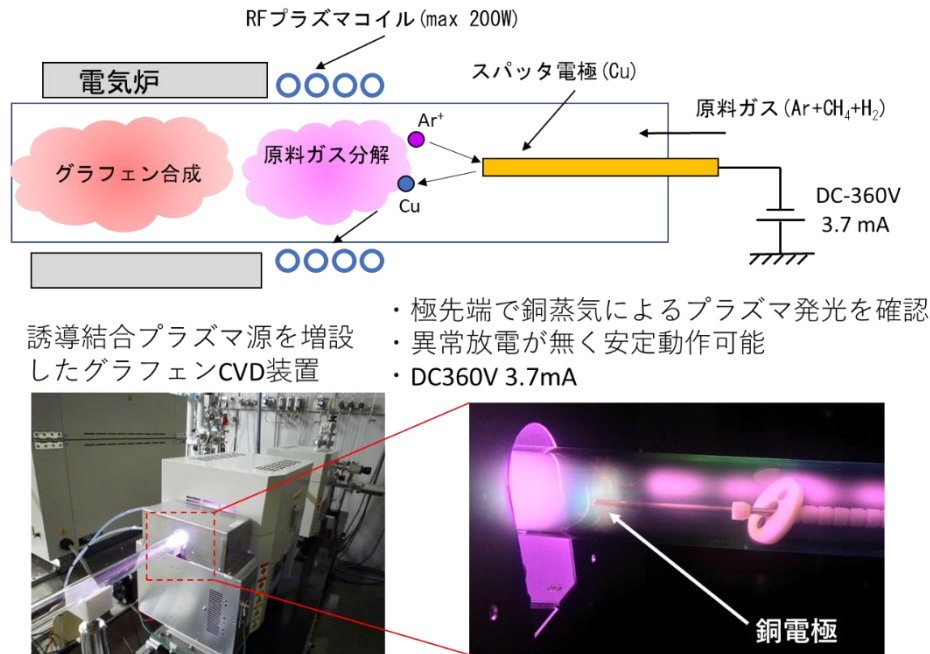


図 8 高周波誘導結合プラズマと DC バイアスを併用した触媒金属蒸気生成

触媒電極に流れた 3.7mA の電流から、アルゴンイオンの銅のスパッタ率を用いて触媒蒸気発生量を以下のように計算した。

アルゴンイオンが加速電圧 300V で垂直入射の場合、銅原子のスパッタ率は 1.59 になる。ここで銅触媒電極に流れた電流 3.7 mA から、銅触媒電極に単位時間あたりに入射したアルゴンイオンの個数を求めると、

$$3.7 \times 10^{-3} / 1.602 \times 10^{-19} = 2.31 \times 10^{16} \text{ (個)}$$

となり、1 秒間にスパッタされる銅原子の量は

$$2.31 \times 10^{16} \times 1.59 = 3.67 \times 10^{16} \text{ (個)}$$

この値を mol に換算すると

$$3.67 \times 10^{16} / 6.02 \times 10^{23} = 6.1 \times 10^{-8} \text{ (mol/s)}$$

1 時間あたりでは

$$6.1 \times 10^{-8} \times 3600 = 2.2 \times 10^{-4} \text{ (mol/h)}$$

となる。銅の物質質量(63.546)を掛けることで 1 時間当たり供給可能な銅触媒蒸気量は

$$63.546 \times 2.2 \times 10^{-4} = 14 \times 10^{-3} = 14 \text{ (mg/h)}$$

と算出できる。これより、消費電力約 11.3 W (高周波電力 10W, DC 電力 1.3 W)

で銅蒸気を 14 mg/h の供給レートで安定して供給可能であることを示した。

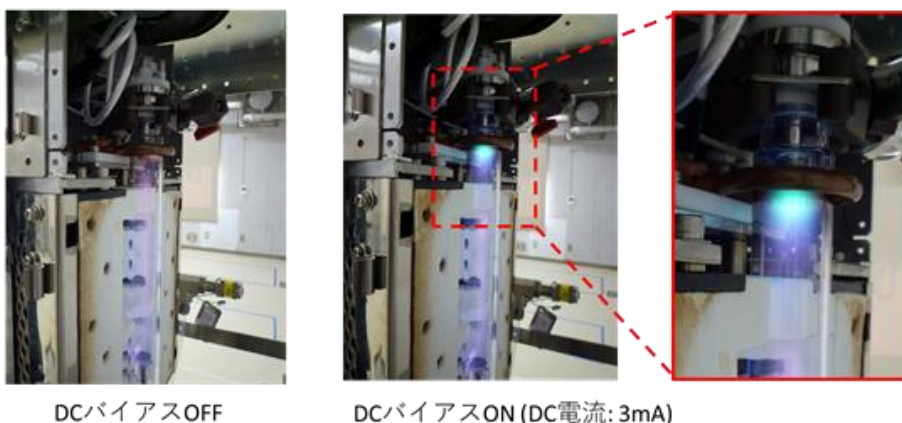
【公開版】

DC プラズマによる銅蒸気供給では、消費電力 3W で銅蒸気供給レート 37 mg/h と、より低消費電力で高い銅蒸気供給レートが達成可能であったが、上述のようにプラズマ発生条件が圧力 500~1000 Pa とグラフェン合成に重要なガス圧力を自由に制御することが難しく、異常放電が生じ長時間安定したプラズマを維持することが困難であるという問題があった。一方、開発した高周波プラズマと DC バイアスを併用する手法では、プラズマの発生に高周波電力による誘導結合プラズマを採用することで、アルゴンプラズマの発生可能な圧力条件が 1~1000 Pa と広くなり、グラフェン合成時のガス圧力を自由に制御することが可能となった。また、銅蒸気の供給レートは触媒電極に印加する DC 電圧により、プラズマ発生条件とは独立して制御可能であるため、様々な条件でのグラフェン合成が可能となり、最適なグラフェン合成条件の探索に適していることが分かった。これらの点から、ミニマルグラフェン成膜装置では、高周波電源と DC 電源を併用した触媒金属蒸気供給システムを採用することとした。

ナバテックが作製したミニマルグラフェン成膜装置の試作機を産業技術総合研究所に移設し、プラズマ発生条件および触媒蒸気発生条件の探索を実施した。高周波電力による誘導結合プラズマによってガス圧力条件 10~100 Pa の範囲でアルゴンプラズマを着火可能であることを確認した。また、触媒金属電極への DC バイアス印加により銅イオンのスパッタによる緑色の発光と触媒金属電極での電流を確認し、DC バイアス 1 kV の印加で触媒銅蒸気の生成が可能であることを実証した（図 9 参照）。

プラズマ着火テスト（銅蒸気触媒発生テスト）

条件：Ar :5sccm, 圧力:80 Pa, RF出力：50 W, DCバイアス：-1000 V



DCバイアスの印加により銅のスパッタを確認
銅蒸気供給量：約21.6 mg/h (Arイオンの銅のスパッタ率：2.85 @1kVで計算)

図 9 試作ミニマルグラフェン成膜装置での銅蒸気触媒発生テスト

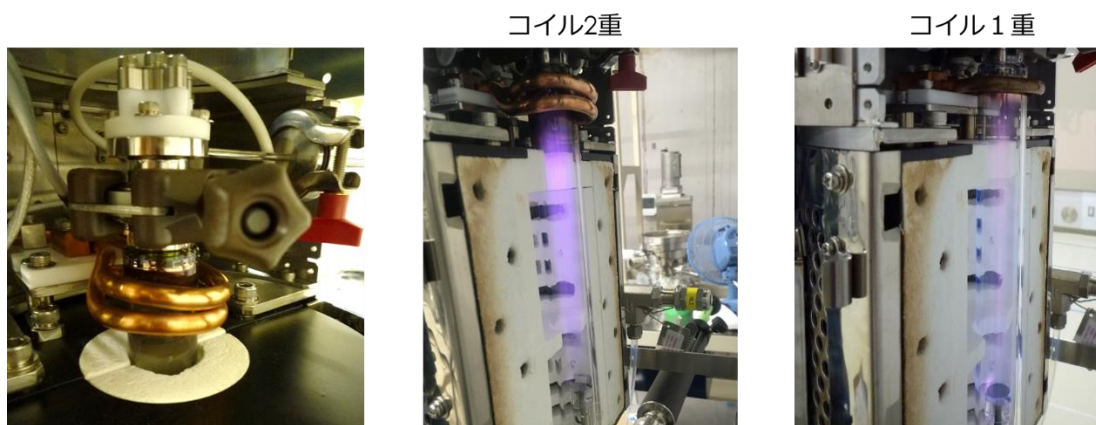
【公開版】

銅蒸気の供給量を同様に計算したところ、消費電力 53 W で約 21.6 mg/h となった。本事業開始前は金属蒸気の生成をバルク金属の 1050 度加熱により行っていたため、700W 以上の電力が必要であり、触媒供給量も 71 $\mu\text{g/h}$ とわずかであったことから比較して、低消費電力で触媒蒸気供給量を飛躍的に高めることが可能となった。目標は既に達成したが、更なる成膜グラフェンの結晶性向上を目的として誘導結合型プラズマのプラズマ発生コイルの最適化を実施した。プラズマコイルの巻き数を 1 重から 2 重に変更することで、1 重コイルの時よりも誘導結合型プラズマの発光強度が増加し、プラズマをサンプル直上まで到達することができた。

コイルの巻き数の変更検討

コイルの巻き数を1重から2重へ変更

条件：Ar :5sccm, 圧力:80 Pa, RF出力：50 W, DCバイアス：0 V



コイルの巻数増加によりプラズマ発光強度とプラズマの電気炉内での伸びが増加

図10 プラズマコイルの最適化

【1-2 金属触媒蒸気・原料ガスの合成炉内での分布の最適化（ナテクノロジーズ・インスツルメンツ株式会社）】

初年度本項目では、成膜基板の設置角度に対する基板設置手法の決定に向けて、金属蒸気と原料ガスの分布計算機シミュレーション実施に必要なデータの収集を行った。

現状、産業技術総合研究所でグラフェンの成膜を行うことは出来ているが、金属触媒蒸気・原料ガスの合成炉内での流速・温度・濃度分布状況はわかっていない。

そこでまずは、ナテクノロジーズ・インスツルメンツでのミニマル装置に適用したシミュレーション実施に向けて、現状の金属触媒蒸気および原料ガスの成膜基板上での分布を把握するため、産総研でのプロトタイプ機を用いたグラフェン成膜の標準的な条件を基にモデリングおよびシミュレーションを実施し、得られた計算結果を基にミニマル装置内での基板設置手法、特に基板設置角度の決定と、本項目の最終目標【計算機シミュレーションによる基板面内での金属蒸気・原料ガスの分布誤差±5%以内となる条件の探索】を実施する。

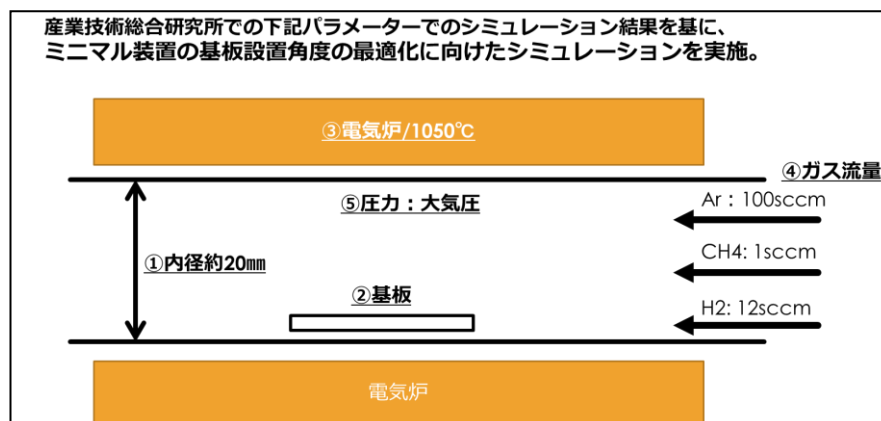


図11 シミュレーションに向けたパラメーターイメージ図

具体的には、グラフェンの熱 CVD 合成において、金属触媒蒸気および原料ガスの成膜基板上での分布は、成膜されるグラフェンの一様性に影響を与えるが、特に分布に影響を与える重要なパラメーターを産業技術総合研究所の協力を基に検討した。

下記に検討した重要なパラメーターを記載する。

- ① ガス流量：ガス流量：Ar：100sccm, CH₄: 1sccm, H₂: 12sccm
- ② 圧力：大気圧
- ③ 加熱方式・温度：電気炉/1,050℃
- ④ 石英ガラス管：横型設置、内径 20 mm
- ⑤ 基板の配置：ガス流に対して平行

この条件をベースにシミュレーションプラットフォームを構成した。計算時間短縮のため、まずは単純な2次元モデルを構成した。上記パラメーターおよび計算で得たい情報を考慮し、計算で取り扱う物理現象は以下の4つとした

- I. 流体計算：乱流モデル（主に流速）
- II. 化学種輸送（化学種濃度）
- III. 化学反応（原料の熱分解と基板上の原料消費）
- IV. 伝熱（温度）

この4つを連成させて計算し、4つの物理現象間で整合性のとれた解を算出した。電気炉に関しては直接取り扱わず、図12(a)に示した石英管外壁の赤点線部の温度を電気炉設定温度と同じ値に設定し、扱いを簡略化した。経験上、この簡略化が結果に与える影響は十分小さいことがわかっている。

固体材料（ここでは石英管のみ）に関しては既知の物性値を設定、ガス分子に関しては、物性表もしくはLJポテンシャルに基づく分子運動論ベースの近似式により温度・圧力依存を含んだ形で取り込んでいる。このため、流速・温度・輸送現象に関しては現実に近い妥当な結果が得られると期待できる。一方、化学反応パラメーターに関しては原料の消費速度に関する反応速度の報告例がなく、厳密な取り扱いが困難である。今回は絶対的な成長速度ではなく、各パラメーターの分布を見るのが主目的であるため、原料濃度の結果が視認しやすいように反応値を調整して計算した。このため、化学種濃度については傾向や相対変化は議論できるが、絶対値の議論は意味を持たない。

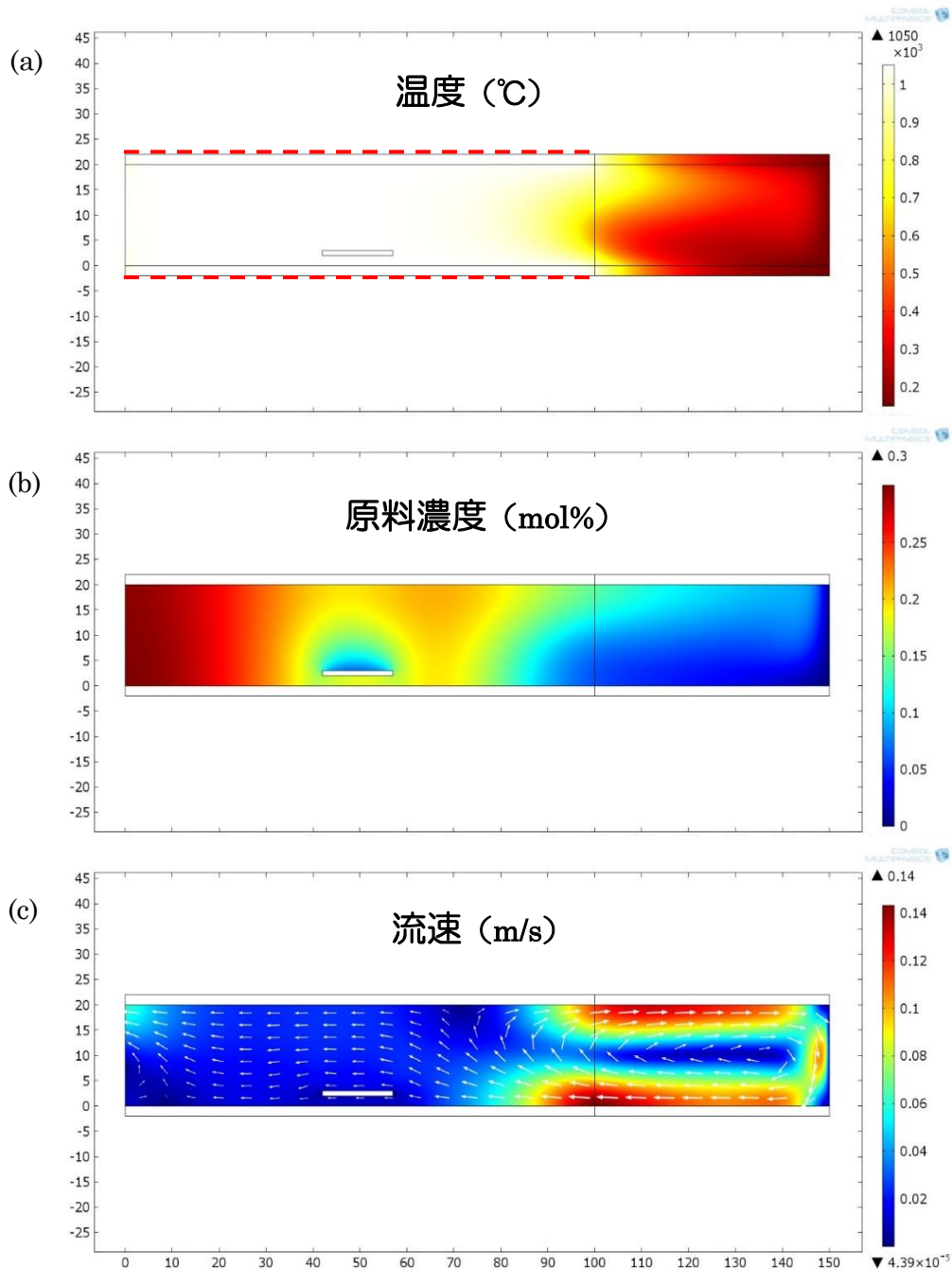


図 1 2 横型反応装置 (図 1 1) に対するシミュレーション結果。(a) 温度分布、(b) 原料濃度分布、(c) 流速。矢印長は流速絶対値の対数に比例するようにスケーリング。(a)に示した赤点線部の温度を 1050°C に設定することで、電気炉の取り扱いを簡略化した。

【公開版】

図12に横型反応装置構造（図11）に対する計算結果を示す。図12(a)には温度分布を示した。ガスの平均流速が遅い（数 cm/s）こともあり加熱領域に入ったあと、短い距離でガス温度は設定温度近くに達する。基板付近において原料ガスは十分昇温していると考えてよい。温度変化の境界線が蛇行している（図中の色変化の境界が垂直でない）のが特徴的で、これはガスの対流効果によるものと考えられた。これについては後で詳細を述べる。

図12(b)には原料濃度分布を示した。基板上での原料濃度差は小さく、グラフェン成長において極端な厚みムラは発生しないであろうと期待できる。温度と同様、上流部（図の右）において濃度分布の境界線がやはり垂直にはしていないのが特徴である。

本シミュレーション結果から、横型配置（図11）の一番の問題は上流部のガス対流であることが示された。図12(c)に示す通り、上流部に大きな渦流ができています。短い距離でガスが急激に昇温するために、対流による強い上向きのガス流が発生すること、および設定値の領域では横方向の原料ガス流速がかなり遅いことにより、渦流が発生するであろう事は納得できる結果である。また、この渦流により温度および濃度の分布境界が蛇行すると考えれば、結果は素直に解釈できる。基板位置は渦から離れており、基板付近ではスムーズな横方向の流れになっているため、成長への影響は小さいと期待できるが、電気炉内のガスが何度も上流に戻る可能性があるため、原料ガスの濃度や純度への悪影響が心配される。実際、気相成長型の薄膜作製装置において、原料ガスの渦発生は非常に嫌われる事実もある。ミニマル装置化を目指す際には、筐体サイズの規定があるため反応管は縦方向にしか設置できないと考えられ、かつ装置サイズがコンパクトであるため、対流による悪影響は横型構造（図11）よりもさらに顕著であると予想される。対流効果を抑える手法を考えるべきであることが計算より示されたと結論できる。

一般的に、対流効果を抑える最も単純かつ有効な手法は反応ガス圧力を下げることである。対流を発生させる体積力はガス密度に比例するため、低圧にすることで対流は有効に抑制される。また、今回設計したミニマルグラフェン装置は低圧成長が可能な成長装置として設計されている。そこで、ミニマル装置のモデリング条件を以下のように設定した。

【公開版】

- ① ガス流量：Ar：20sccm, H₂: 5sccm, 錯体原料 0.04sccm、上から下方向へフロー
- ② 圧力：1000Pa
- ③ 温度：電気炉/1,050℃
- ④ 石英ガラス管の直径：内径 21 mm, 外径 25mm
- ⑤ 基板の配置：面を上向きに設置、ガス流に対して垂直

流量・温度・圧力は、すでに予備実験の結果からグラフェン成長が確認できている値を設定している。原料をメタンガスから金属錯体原料に変更したが、横型装置の場合と同じく、反応速度パラメーターだけは結果の見やすさを基準にして調整しているため、原料変更による本質的な差異は反映されていない。また、今回も濃度に関する絶対値は議論しない。計算対象とした物理項目、は取り扱いも含めて横型配置に適応したものと同じである。計算用モデルはミニマルグラフェン装置の設計図面（図13左図）を元に構成した。主要な構成要素が回転対称性を有した形状・配置になっているため、回転体対象を用いてモデルを2次元化し、計算時間を短縮した（図13中図参照）。

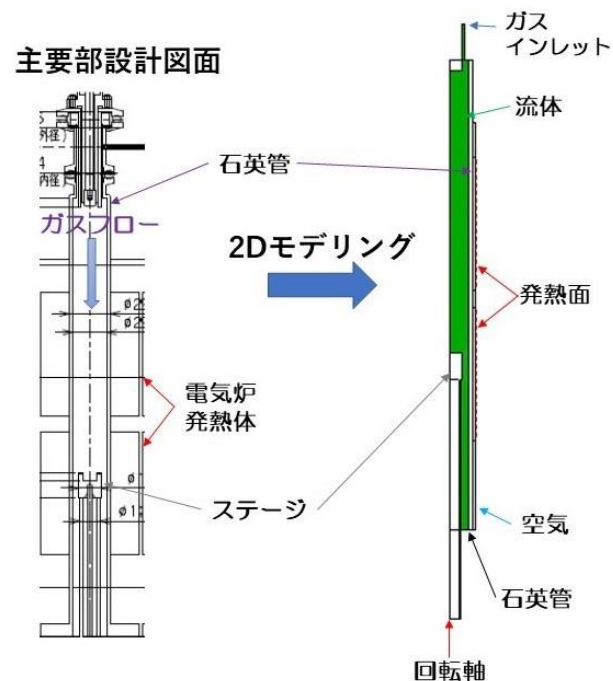


図13 ミニマル装置向けシミュレーションモデルを組み立てる際に使用したミニマル装置設計図面（左）と使用した回転体モデル（右）。赤点線部（発熱面と記載）の温度を 1050℃に設定することで、電気炉の取り扱いを簡略化した。

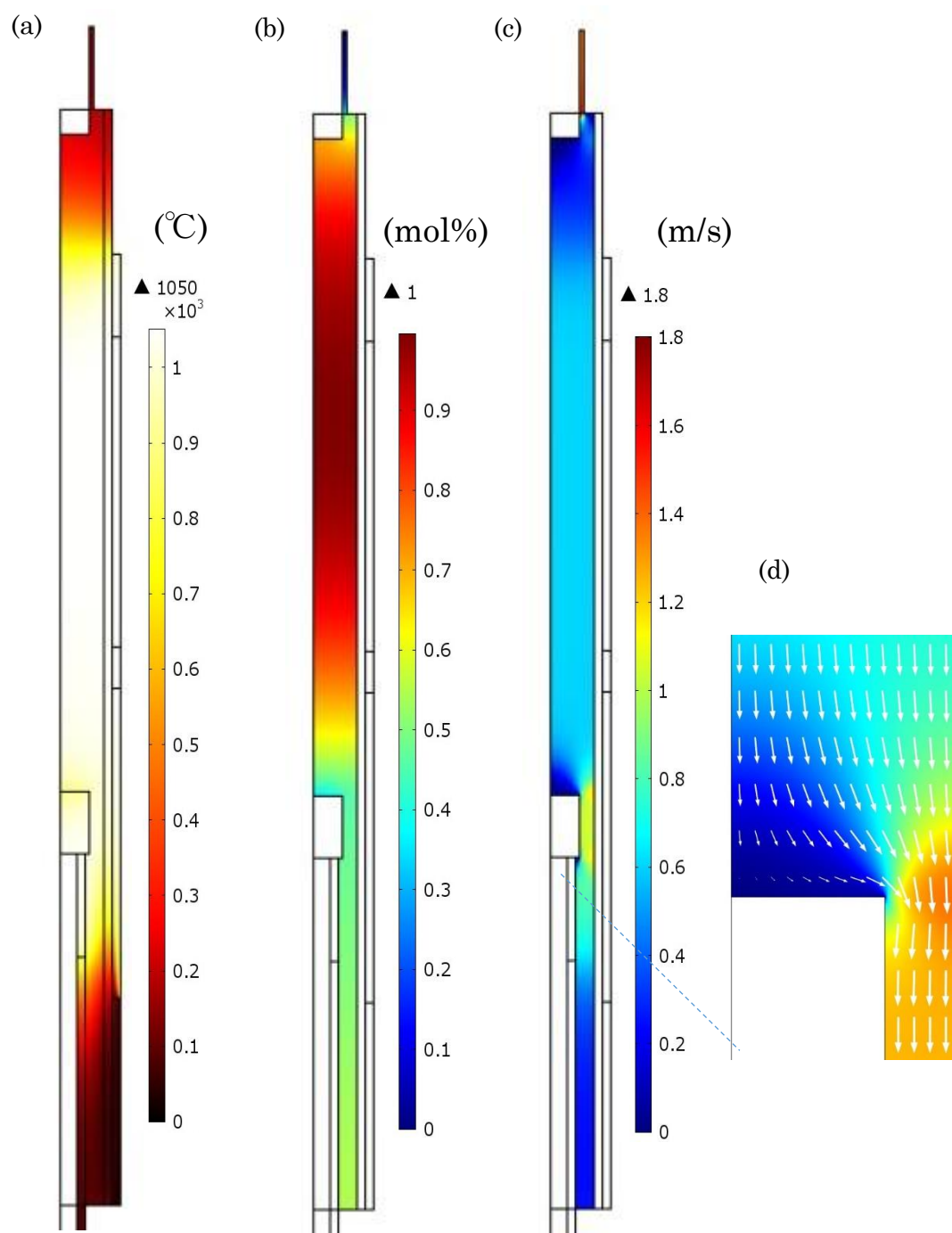


図14 ミニマル装置に対するシミュレーション結果。(a) 温度分布、(b) 原料濃度分布、(c) 流速、(d) 流速（基板周辺拡大図）。

矢印長は流速絶対値の対数に比例するようにスケールリング。

【公開版】

図14に計算結果を示す。図14(a)は温度分布であるが、横型配置の結果同様に原料ガスの昇温は早く、ガス上流では短い距離スケールでガス温度は設定温度近くまで上昇している。大気圧条件と異なり流速はかなり早い、低圧にしたためガス分子数が少なくなっており、昇温に必要な距離スケールは大きく変わらなかった。故に、低圧成長においても基板付近の原料ガス温度は十分高温である。一方、ガスの下流方向は上流方向と異なり温度の低い領域が長い。これは石英管外部の空気層の対流効果を計算に取り入れているためである。暖められた空気が上方向へ抜けるため、下開口部から低温の空気を吸い込み、装置下部の温度が下がっていること示している。石英管が縦型なので空気の対流効果が強く現れている。これにより基板ステージを下部から支持するロッド部の温度も下がり、結果基板ステージ温度が低下する。設定パラメーターによる変動が大きいため正確な基板温度の予想は難しいが、電気炉設定よりも50～60℃低下することは十分にあり得る。成長結果が基板温度に敏感な場合は、何らかの対策が必要になる。例えば空気層領域の断熱等。現装置設計の場合、基板周辺のカス温度は基板よりも高くなると予想される。

基板付近の原料ガス濃度およびガス流速を図14(b)、(c)に示す。予想されるとおり、ガス流に対し基板を垂直に設定しているために基板直上で流速が急激に低下している(図14(d)参照)。しかし基板直上で極端な濃度不均一性は発生していない。これより、基板への原料ガス供給はほぼ拡散律速で供給されており、流れによる輸送効果は小さいと考えられる。基板上部の原料濃度は、縦方向に20mm近い距離スケールで濃度の傾斜が見られ、拡散距離がかなり長いことを示している。これは圧力が下がったことに伴う拡散係数の上昇によるものと考えられる。すなわち数値シミュレーションによれば、低圧ではガス流速度が低下しても拡散によりスムーズに原料ガスが基板に供給され、均一な成長が期待できることになる。

一方で、横型装置・大気圧動作での計算結果(図12)において懸案であった対流による渦は、低圧成長ではほとんど発生しないことが計算から示された。

【公開版】

図15には、基板を流れに垂直に設置した場合と傾斜させた場合の濃度分布計算結果を示して比較した。ただしあくまで回転体モデルである。ここで用いた傾斜モデルはフラットな基板が斜め設置されている構造ではなく、基板部がパラソル型になっている場合の結果であり、参考程度の意味合いである。基板傾斜した場合（図15右）、基板上的流れは垂直配置（図15左）の場合に比べスムーズである。一方、成長速度は基板を傾斜してもそれほど極端に加速しない。これは、排気領域の原料濃度（未反応な残留原料濃度）を比較することで確かめられる。今回の条件では、傾斜基板の方が10～15%ほど成長速度が早くなるという結果が得られた。成長速度の変化が小さいのは、原料供給が流速ではなく拡散で律速されているためと考えられる。

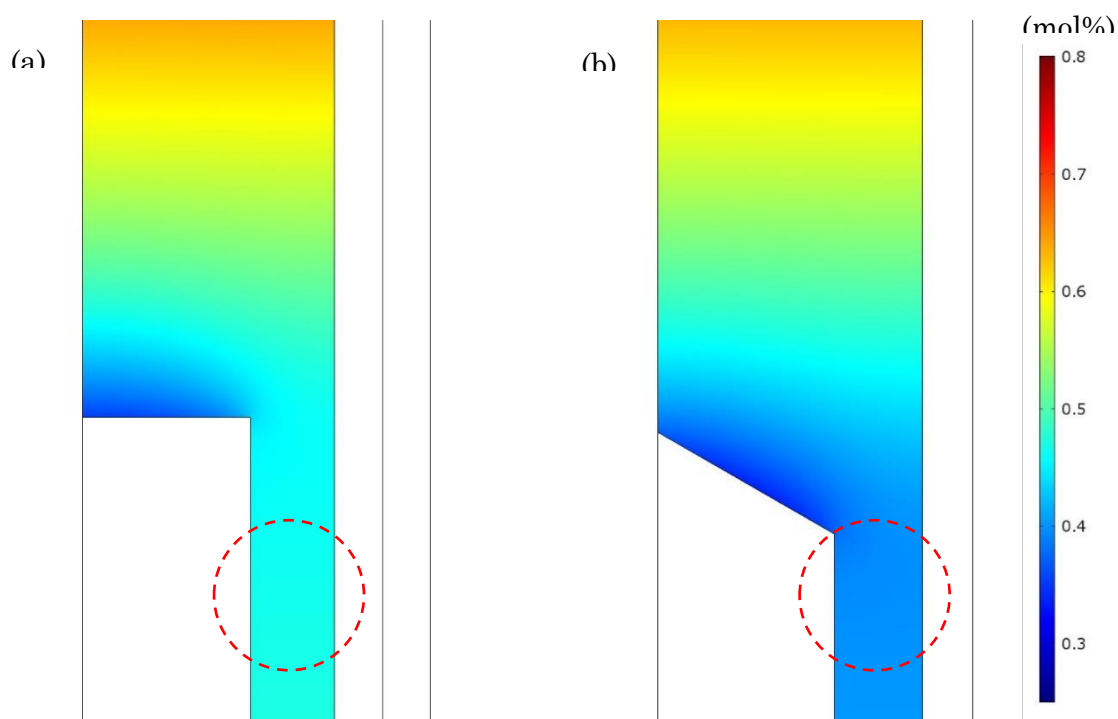


図15 ミニマル装置に対する原料濃度分布のシミュレーション結果。基板ステージ近傍の拡大図。(a) 基板を水平（ガス流に垂直）に設置した場合。(b) 基板を傾斜させて設置した場合。排気領域（図中の赤点線内）の残留原料ガス濃度を比較することで成長速度を推定できる。

【公開版】

ミニマル装置においては、基板搬送機構に規約（制約）があるため、基板傾斜機構を実装するために複雑な構造を内部に組み込む必要があり、1000℃を超える高温での運用を考えると装置寿命が大きな問題になるであろう。

今回の計算結果から、低圧成長を前提にするならば基板をガス流速に対し垂直方向に設置しても大きなマイナス要素はないことが示されており、現在の装置設計は低圧成長をメインに考えるならば妥当であると結論できる。

また、基板上的原料ガス濃度分布の分布誤差は図10および11に示した計算結果ではおよそ±6%であった。今年度の成果は計算プラットフォームの構築が主たる内容で、条件探索などは未実施であるため、この結果はあくまで予備的なものである。原料供給の支配的要因が拡散であることが示されていることから考えて、成長圧力を800Paもしくはそれ以下にすれば、流速に対し基板を垂直に設置する方式であっても、基板上的原料ガス濃度の分布誤差 $\leq \pm 5\%$ は十分可能である。

①横型レイアウトにおける対流効果の検討

②縦型レイアウトのミニマル装置モデル作成

を実施し 低圧条件で対流の抑制可能であることならびに 低圧条件での温度・流速分布を調べることができた。

次にミニマル装置モデルでの対流効果の検討を行ない圧力依存性等の確認を実施した。

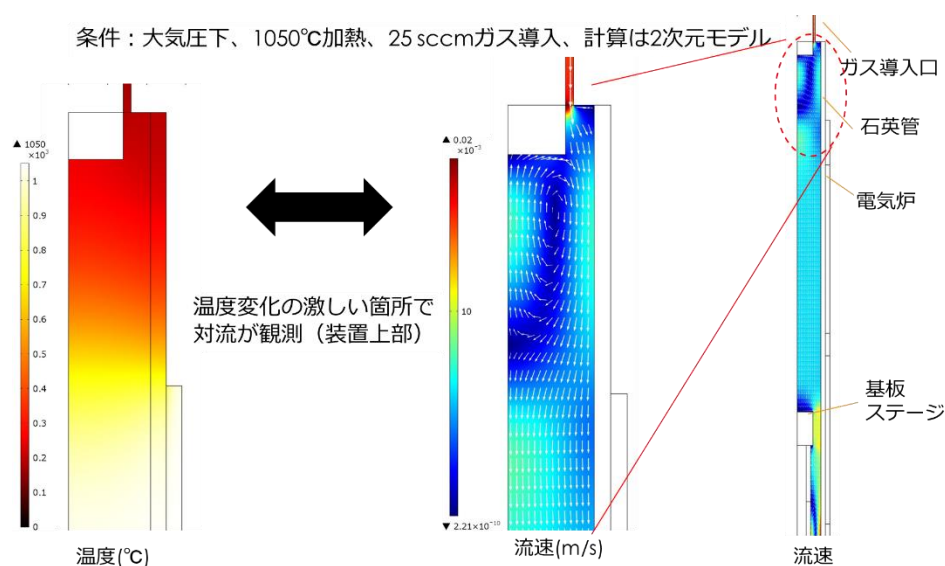


図16 温度変化による石英管内での対流状況

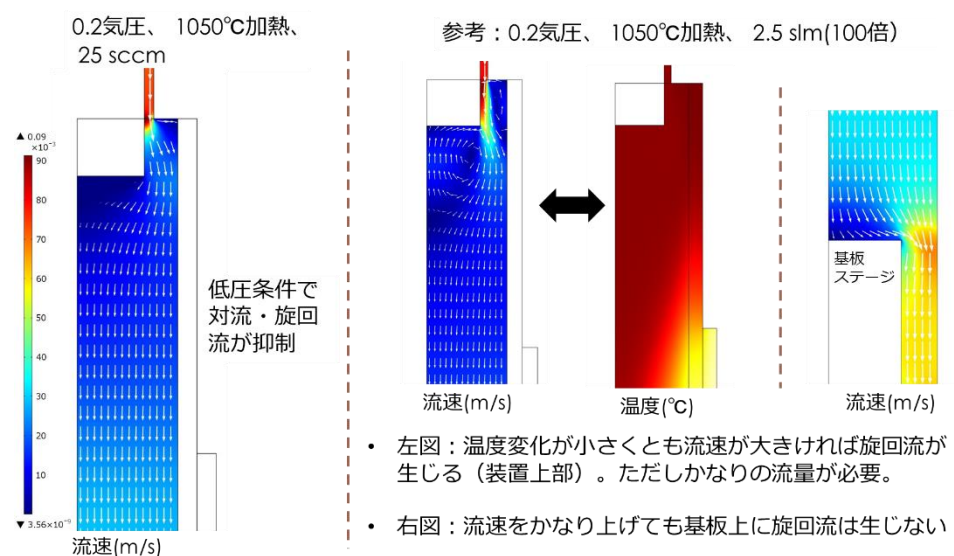


図1-7 基板上での旋回流状況

計算結果より、原料流速が25sccmの場合はガス圧力が0.6気圧以下であれば基板付近に旋回流は生じず、グラフェンの成長を乱さないことがわかった。

一方、高圧（25sccm, 圧力>0.6気圧）もしくは高流量条件（2.5slm, 圧力=0.2気圧）では装置上部に対流もしくは旋回流が生じてしまい、原料ガスの置換がスムーズに行えない。

結論として現設計内容で低圧・低流量条件で対流/旋回流が抑制できると考えられる。計算上、25sccmでは0.2気圧以下で旋回流が無く、問題無いことがわかり、基板ホルダー・基板搬送機構へ繋げることが出来た。

最終年度はプラズマアシストのある条件に対し、実際に使用する典型的な2条件に対するシミュレーションを実施した。設定条件は以下の通りである。

条件1

- 温度:500℃
- H₂:10sccm
- CH₄:0.2sccm
- 圧力:10Pa

条件2

- 温度:600℃
- Ar:20sccm
- H₂:10sccm
- CH₄:1sccm
- 圧力:10Pa

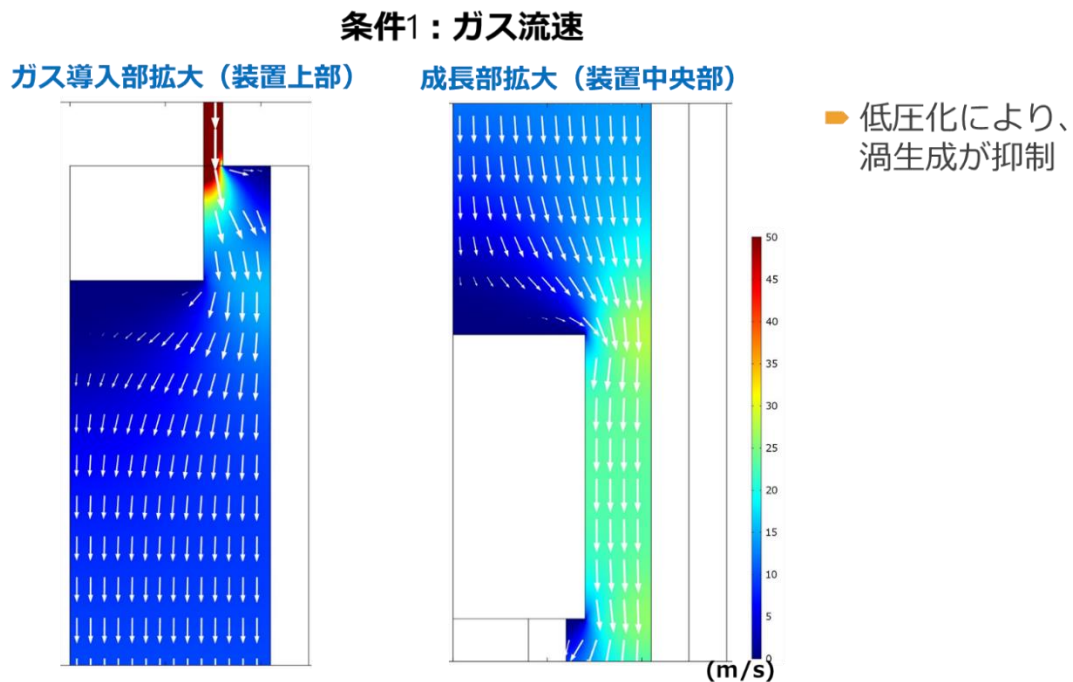


図18 条件1におけるガス流速のシミュレーション結果

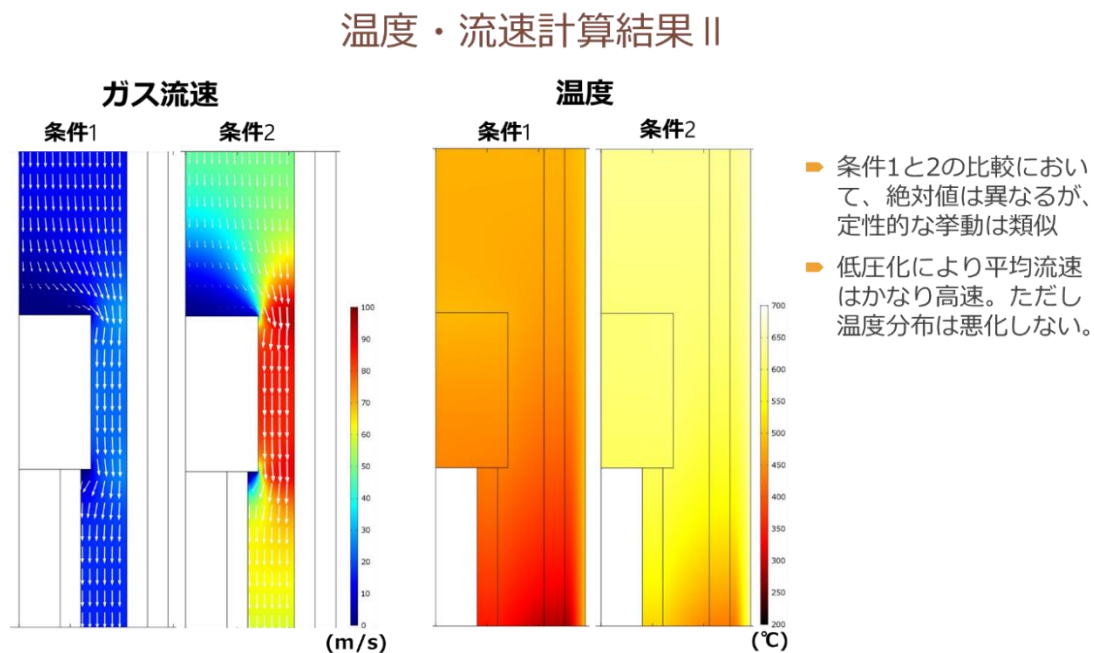


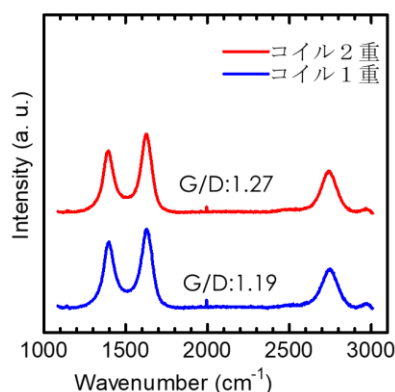
図19 条件1および2におけるガス流速と温度のシミュレーション結果比較

計算は、どちらの条件においても熱対流による旋回流は生成しない事を示している。低圧・低流速条件による渦の抑制効果によるものと考えられる。また条件1と2では絶対値は異なるが、ガス流・温度の定性的挙動は類似しており、成長領域の温度分布は小さい。旋回流がなく、温度分布が小さいことから CVD 成長には適していると結論できる。

【1-3 グラフェン合成条件の最適化（産業技術総合研究所）】

産総研内に導入したミニマルグラフェン成膜装置の試作機によりグラフェン合成テストを行った。350 nm の熱酸化膜を成膜した n 型ミニマル Si ウエハ上に、アルゴン流量 5 sccm, メタン流量 1 sccm, 水素流量 0.4 sccm, 圧力 80 Pa, 高周波出力 50 W, 直流電圧 1 kV 2mA, 合成温度 1000 度、合成時間 30 分でグラフェンを合成した。合成したグラフェンのラマンスペクトルを図 20 に示す。グラフェンの結晶構造に由来する G ピークと 2D ピークが見られ、グラフェンが成膜できていることが分かる。また、グラフェンの結晶性の指標となる G ピーク強度と D ピーク強度の比（G/D 比）はプラズマコイルの巻き数 1 重の場合で 1.19、プラズマコイルの巻き数が 2 重の場合で 1.27 であった。これにより、最終目標値である成膜グラフェンの結晶性ラマン分光スペクトルで G/D 比 1 以上を達成した。プラズマコイルの巻き数を増加することで、プラズマ密度が高くなり、グラフェンの結晶性が向上することが分かった。

プラズマコイル巻き数増加後に成膜したグラフェンのラマンスペクトル



コイル2重で若干G/D比が向上

最終目標である
グラフェンの結晶性の指標となるGピーク
強度とDピーク強度の比（G/D比）1以上の
グラフェンの成膜を達成

【条件】

350 nmの熱酸化膜を成膜したn型ミニマルSiウエハ
アルゴン流量5 sccm, メタン流量1 sccm, 水素流量0.4 sccm, 圧力80 Pa,
高周波出力50 W, 直流電圧1 kV 2mA, 合成温度1000度、合成時間30分

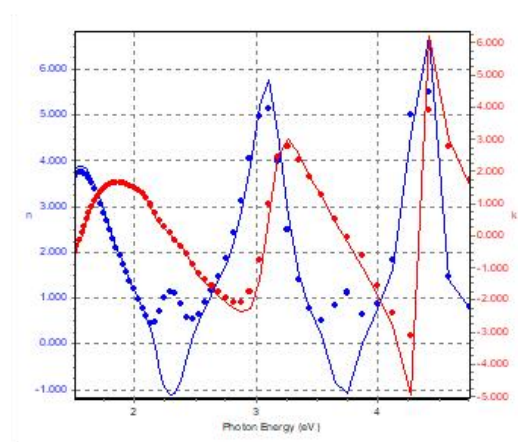
図 20 熱酸化膜上に成膜したグラフェンのラマンスペクトル

次に、同条件で成膜したグラフェンの膜厚分布を分光エリプソメータ（ホリバ・ジョバンイボン社製 UVISEL, M200-FUV-FGMS-HNSTSS）により評価した。図 21 に示すように、0.5 インチミニマルウエハの中心、上下左右の 5 点で膜厚を計測したところ、平均膜厚 18.84 Å、標準誤差（3σ）±0.396 Åであることが分かった。この結果から、0.5 インチミニマルウエハ上のグラフェン膜厚分布誤差は 3σで±2.1 %であることが分かり、最終目標であるグラフェン膜厚の面内均一性±5 %以内を達成した。

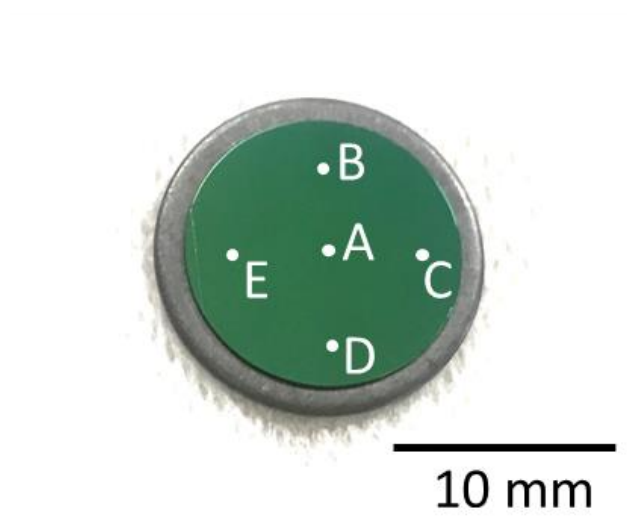
使用した分光エリプソメータ



グラフェンの膜厚解析結果



ミニマルウェハに成膜したグラフェンの測定点と膜厚計測結果



測定点	膜厚(Å)
A	19.019
B	19.263
C	18.738
D	18.596
E	18.581
平均膜厚	18.839
標準誤差(3σ)	0.396
分布誤差(%)	2.100

図2 1 分光エリプソメータによる成膜グラフェンの膜厚分布評価

次に、同条件で成膜したグラフェンのラマン分光計測における G/D 比を顕微ラマン分光装置（東京インスツルメンツ社製 Nanofinder30）により評価した。図2 1に示すように、0.5 インチミニマルウエハの中心、上下左右の5 点でラマン分光計測をしたところ、平均 G/D 比 1.116、標準誤差（3σ）±0.03 であることが分かった。この結果から、0.5 インチミニマルウェハ上のグラフェンのラマン分光計測 G/D 比の分布誤差 s は 3σ で ±2.9 % であることが分かり、最終目標である成膜グラフェンの結晶性の面内均一性 ±5 % 以内を達成した。

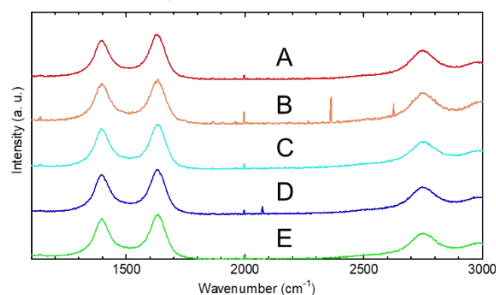
グラフェンの結晶性の面内均一性の評価

顕微ラマン分光装置
東京インスツルメンツ製 Nanofiner 30

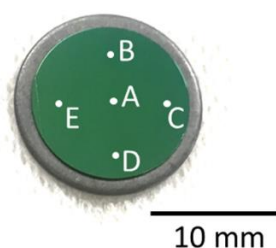


計測条件
・励起波長：488 nm
・レーザー出力：5 mW
・露光時間：60 s

各測定点でのラマンスペクトル



ミニマルウェハ内の測定点とG/D比計測結果



測定点	G/D比
A	1.149
B	1.088
C	1.105
D	1.132
E	1.106
平均G/D比	1.116
標準誤差(3σ)	0.032
分布誤差(%)	2.904

最終目標である成膜グラ
フェンの結晶性の面内均一
性±5 %以内を達成

図22：成膜グラフェンの結晶性の面内均一性評価

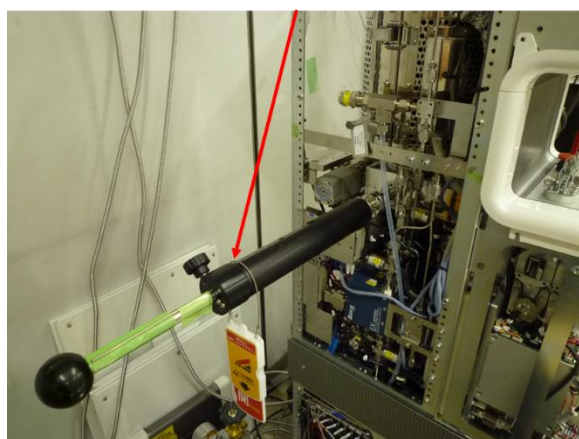
推進会議でのアドバイザーとの意見交換で、グラフェン成膜後のサンプル取り出しにかかる時間が問題となった。試作機では、当初サンプル温度が60度に到達するまでサンプル取り出しができないようにインターロックを設けていた。しかし電気炉からの輻射熱によりサンプルが加熱されるために、電気炉の通電を停止しないとサンプル温度を60度まで冷却できなかった。そのため、サンプル取り出しのために、電気炉の通電を停止し冷却する必要があり、サンプル取り出しまでに2時間以上かかっていた。そこで、電気炉とサンプル取り出し位置との間に、輻射熱を遮蔽する遮蔽板を増設することを検討した（図23遮蔽板増設テスト）。さらに、PLADとミニマルシャトルの耐熱性を検討し、200度でサンプル取り出しを実施しPLAD内で3分保持することでミニマルウェハを60度まで冷却できることが分かった。そのため、サンプル取り出しの制限温度を60度から200度までに緩和した。遮蔽版の有無によるサンプル温度の1000度から200度まで冷却にかかる時間を計測した（図24：冷却遮蔽版の有無による冷却時間短縮効果の検討）。遮蔽版がない場合、電気炉を1000度に保持したままだと、200度までサンプルが冷却されるまでに21分かかった。電気炉をOFFにすると16分で200度に到達するが、その後電気炉を成膜温度の1000度まで再加熱するのに39分かかり、連続で成膜することを考慮すると、電気炉は加熱した状態を保持するのが望ましいことが分かった。

【公開版】

遮蔽板を設置した場合、電気炉を 1000 度に保持した状態でも 17 分で 200 度まで冷却可能であることが分かった。そのため、遮蔽板の設置によりサンプル取り出しにかかる時間を 4 分短縮できることが分かった。PLAD 内での 3 分の冷却時間を含めて、1000 度の高温状態から 20 分でサンプル取り出しが可能となった。合成温度が低い場合は更なるサンプル取り出し時間の短縮が可能となる。この結果により遮蔽板によるサンプル取り出しまでの冷却時間短縮効果が得られたので、最終製品に遮蔽板を採用することにした。

遮閉板増設による冷却時間短縮効果の検討

試験的に手動遮閉板を増設



遮閉板なし



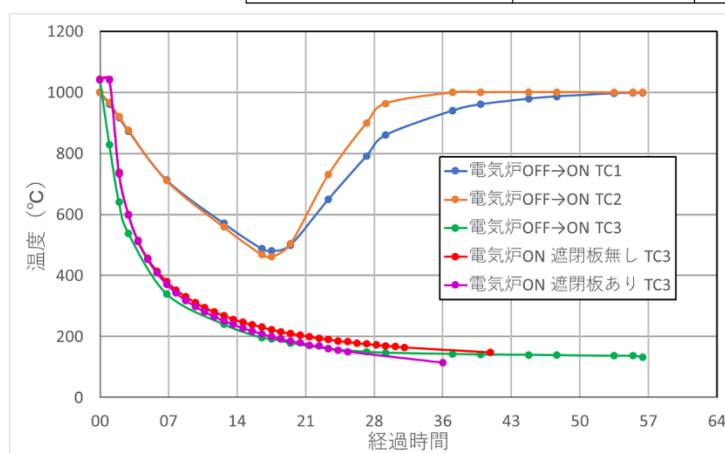
遮閉板あり



図 2 3：遮蔽板増設テスト

遮閉板増設による冷却時間短縮効果の検討

	200度まで冷却にかかる時間	再度1000度に到達するまでの時間
電気炉OFFにした場合（遮閉板無し）	16分	39分
電気炉ONのままの場合（遮閉板無し）	21分	0
電気炉ONのままの場合（遮閉板あり）	17分	0



- 遮閉板によるサンプル取り出しまでのにかかる時間の短縮効果を確認
- 電気炉を立ち下げることなく、17分でサンプル取り出しが可能

図 2 4 遮閉板の有無による冷却時間短縮効果の検討

2. グラフェン成膜装置のミニマル化

【2-1 グラフェン成膜装置のレイアウト最適化（株式会社ナバテック）】

本項目では、グラフェン成膜装置の構成検討を目標としおり 2-1 グラフェン成膜装置のレイアウト最適化の実施の項目にてグラフェン成膜技術のミニマル化に向け、主に構成の検討として系統図の設計と、使用部品の選定を行った。これにより、グラフェン成膜装置の構成検討しつつ課題などを模索した。

それぞれの使用部品についての具体的な内容について下記に記載する。

①電気炉の選定について

今回重要なポイントとなるのが、原料ガスの気化並びに、グラフェンの成膜を行う高温を制御する電気炉である。電気炉は縦型と横型の管状炉がある。ミニマル筐体内への搭載を考えた際に、装置幅は 29 cm しかなく横型の電気炉よりも縦型が最適であることがわかった。次に、大きな電気炉を使用してしまうと、他の機器類を設置するスペースを圧迫してしまう可能性があるため最低限必要な電気炉のサイズを確定させる必要があった。サイズの制限となる所に原料ガスを基板に到達させるまでに加熱させるのに必要な距離がある。そこで、過去の実績である産業技術総合研究所での基礎研究による実験データを基に検討したところ、電気炉の加熱部から基板までの距離は 110 mm 必要ということがわかった。

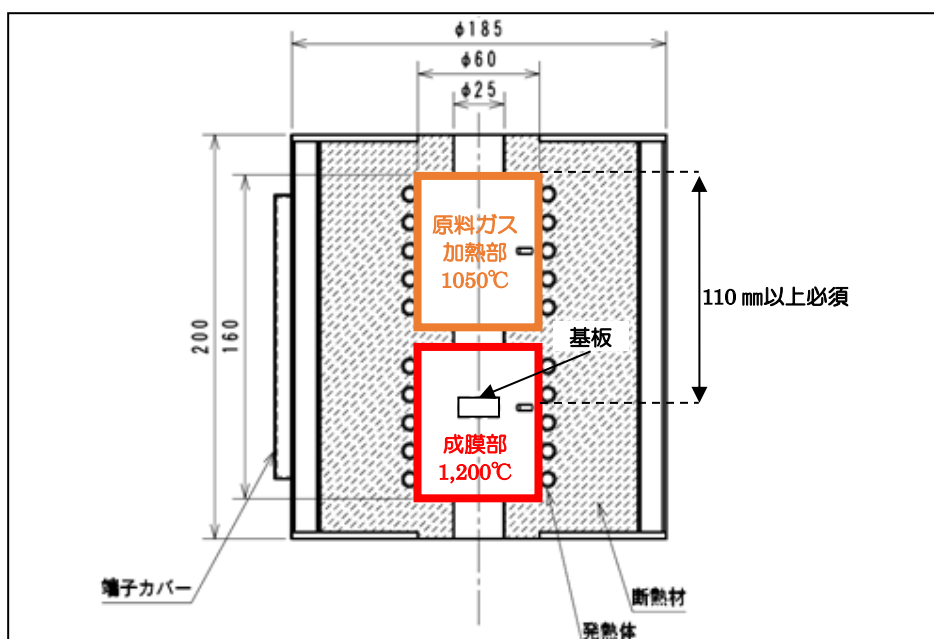


図 25 電気炉の設計図

【公開版】

合わせて、電気炉内ではグラフェンの原料ガスを加熱する部分と、成膜を行う基板加熱部分があるが原料ガス加熱部の最高温度を必要最低限の仕様として消費電力・サイズの小型化を考慮し電気炉の設計を行った。

最終仕様として、原料ガス気化部から成膜位置までの距離 110 mmを確保できるように、炉内寸法を 160 mmにし、原料ガスを加熱させる上部は最大 1,050℃、成膜を行う下部を 1,200℃になるように電気炉を設計した。

②石英管・容器

石英管はハーフインチサイズの基板を収めることができかつ、金属蒸気触媒供給システムの汎用性を考慮できるように配管等によく使われる NW25 規格サイズを利用した。

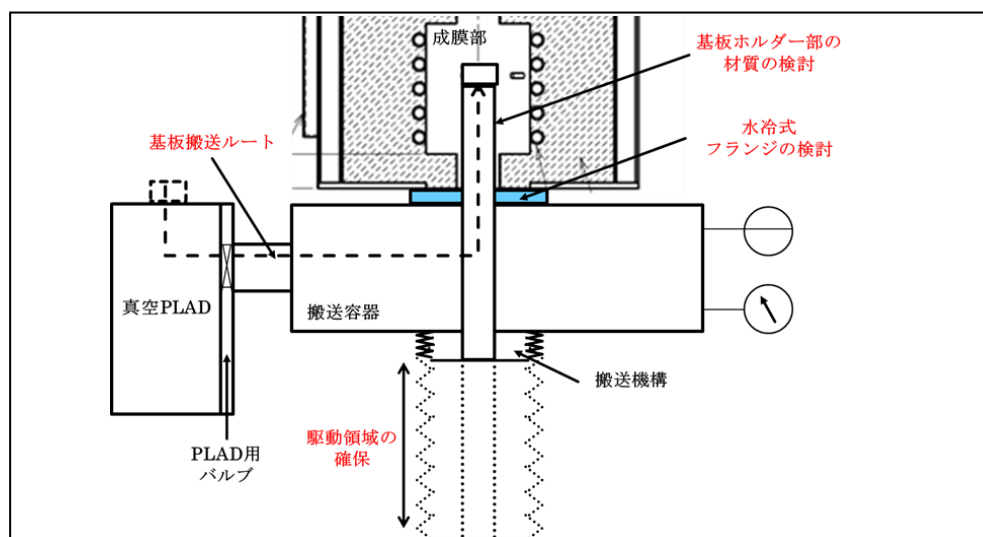


図26 PLADからの受け渡し用の容器イメージ図

また、本装置では、電気炉の温度分布や、真空 PLAD のアームの材質や、電気炉の加熱までの時間を考慮すると電気炉内の成膜部への直接的な基板の搬送は出来ない。

そこで、一度真空 PLAD から基板を受取り、その後成膜部へ搬送する必要がある、そのためには受け渡し用の容器が必要となる。本受け渡し用の容器の設計時に検討した内容として、石英管を取り付けることが可能であり、上部の①電気炉からのシール部への熱対策が施され、下記で説明する④排気系、⑦基板ホルダー・基板搬送機構が取り付け可能である必要があり、設計・試作を実施した。

③ガス流量制御装置

ガス流量制御装置は、系統数が多くなることで、ガス流量制御装置、前後のバルブ、継ぎ手・配管などが増え筐体内のスペースを圧迫するため、最低限必要な系統数を確定する必要がある。本装置で必要なガスは、原料となるCH₄、H₂並びに不活性ガスとなるAr、その他窒素パージなどに利用するN₂や、クリーニング用のO₂が必要となり、系統数が多い、そこで全 5 系統のうち、プロセスで重要になる原料となる CH₄、H₂並びに不活性ガスとなるAr、に関しては、流量制御装置を用いて制御し、残りのN₂及び O₂ に関してはスペース確保のため、流量制御装置を用いずにプロセスを行う用に設計を実施した。

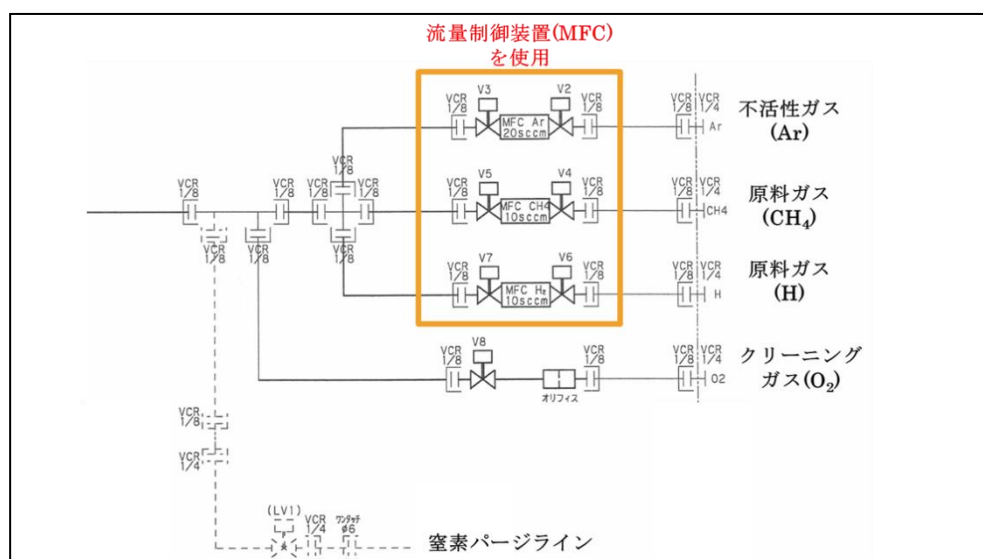


図 27 ガスシステムのイメージ図

④排気系

本装置では、圧力調整が重要になるため、専用の圧力調整バルブと、圧力計を用いることで任意の圧力に調整が出来る機構を設ける必要があった。

そこで排気系の構成として【メインポンプ：ターボ分子ポンプ】、【補助ポンプ：ロータリーポンプ or ドライポンプ】、【真空度測定用の圧力計】、【バイパスライン用バルブ・配管】、【圧力調整用バルブ】、【圧力調整用バルブ用のプロセス用の真空計】を選定した。

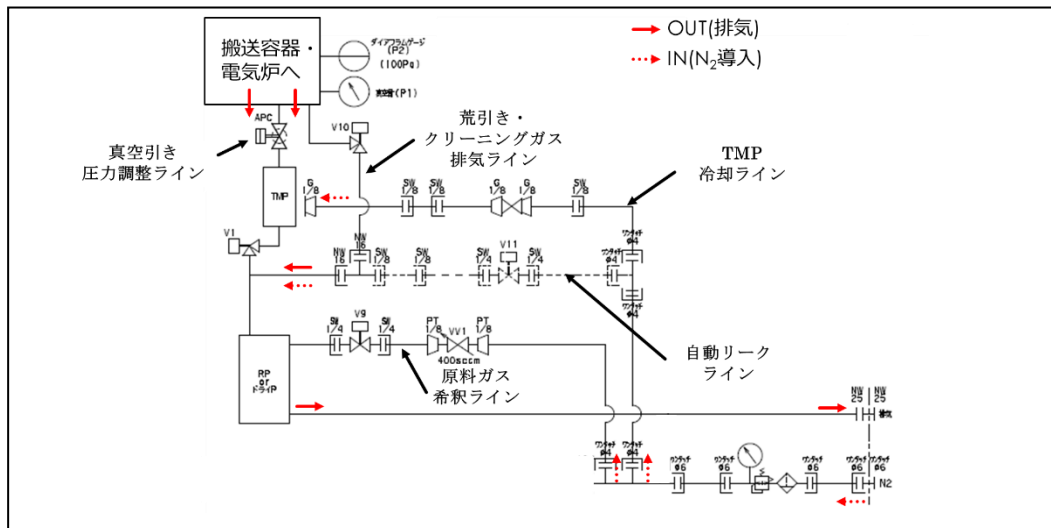


図28 排気系の系統図

⑤真空 PLAD・真空 PLAD 用バルブ

本装置のミニマル化に向けミニマル規格品である真空 PLAD・真空 PLAD 用バルブを用いた。

⑥金属蒸気触媒供給システム

産総研にて金属蒸気触媒供給方法を開発項目 1-1 にて実証しており、気化器を用いた金属蒸気触媒供給方法よりも、低温化が可能なことや、炉管のコンタミが少なくなり、メンテナンス頻度を減らせるなど利点がわかった為、プラズマによる金属触媒蒸気の生成手法を用いてミニマル化を進め、開発項目 1-1 実施結果を基に詳細な設計を実施した。

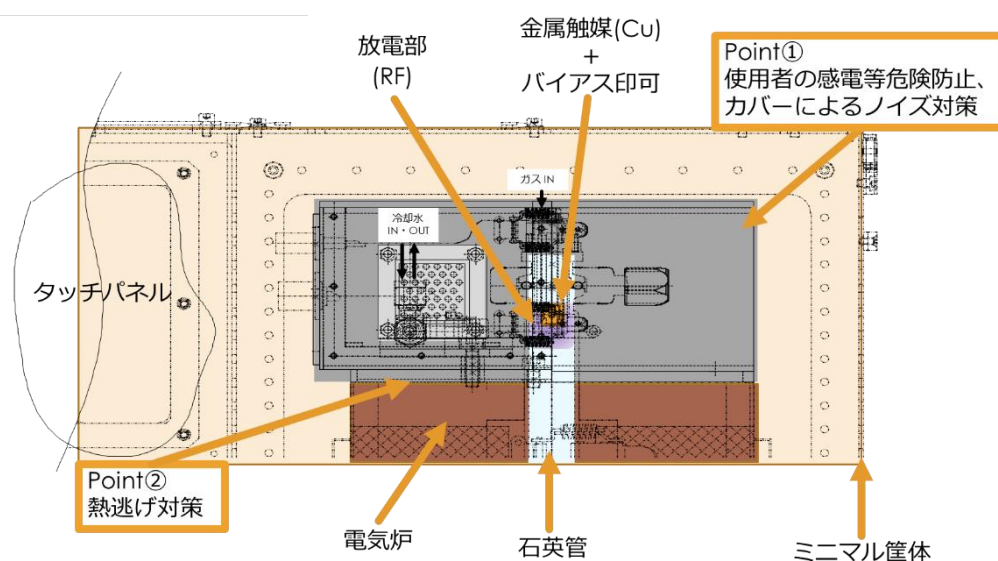


図29 金属蒸気触媒供給システム設計図

【公開版】

設計を実施する上で使用者への安全対策とノイズ対策を考慮して、カバーを設置した。

また、電気炉の熱が上部に逃げ、隙間から熱が逃げないようにこのカバーを電気炉に接着させることで、熱逃げ対策を実施した。

⑦基板ホルダー・基板搬送機構

初年度のシミュレーション結果(開発項目 1-2)と、基本体を用いて空きスペースを考慮した詳細な設計を実施した。

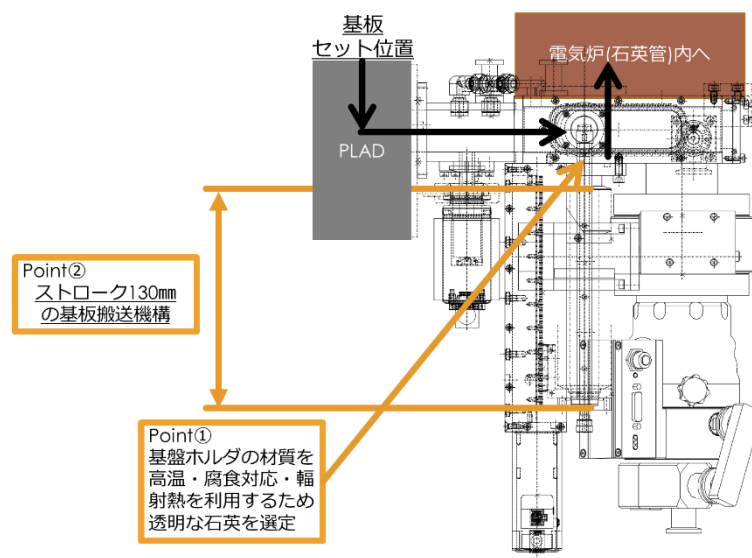


図30 基板ホルダー・基板搬送機構の設計図

基板ホルダーの材質を高温・腐食対応・輻射熱を利用するための透明石英を利用し、かつ基板搬送に必要なストローク 130 mmでの基板搬送機構を設計した。

⑧制御系(電気配線・制御用の機器)/⑨水冷配管・圧空配管について

残されたスペースにて、制御系を設置できるよう省スペースかつ仕様を満たす機器選定を実施し、水ラジエーターの容量とガス流量を元に圧損計算を実施し配管径の選定をおこなった。

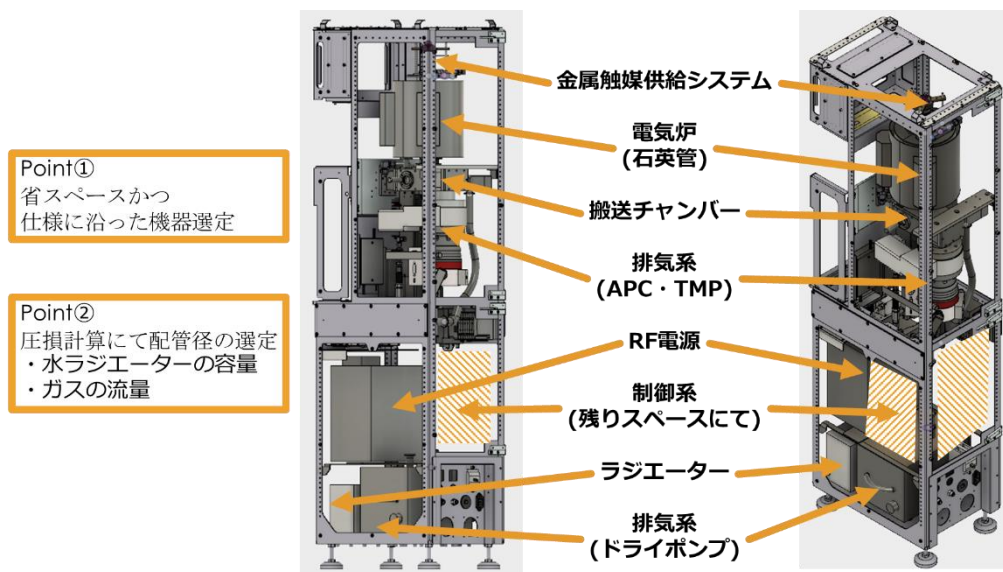


図3-1 全体のレイアウト設計図

これによりすべてのレイアウトの検討が完了した。

【2-2 グラフェン成膜装置のミニマル筐体への組み込み（株式会社ナバテック）】

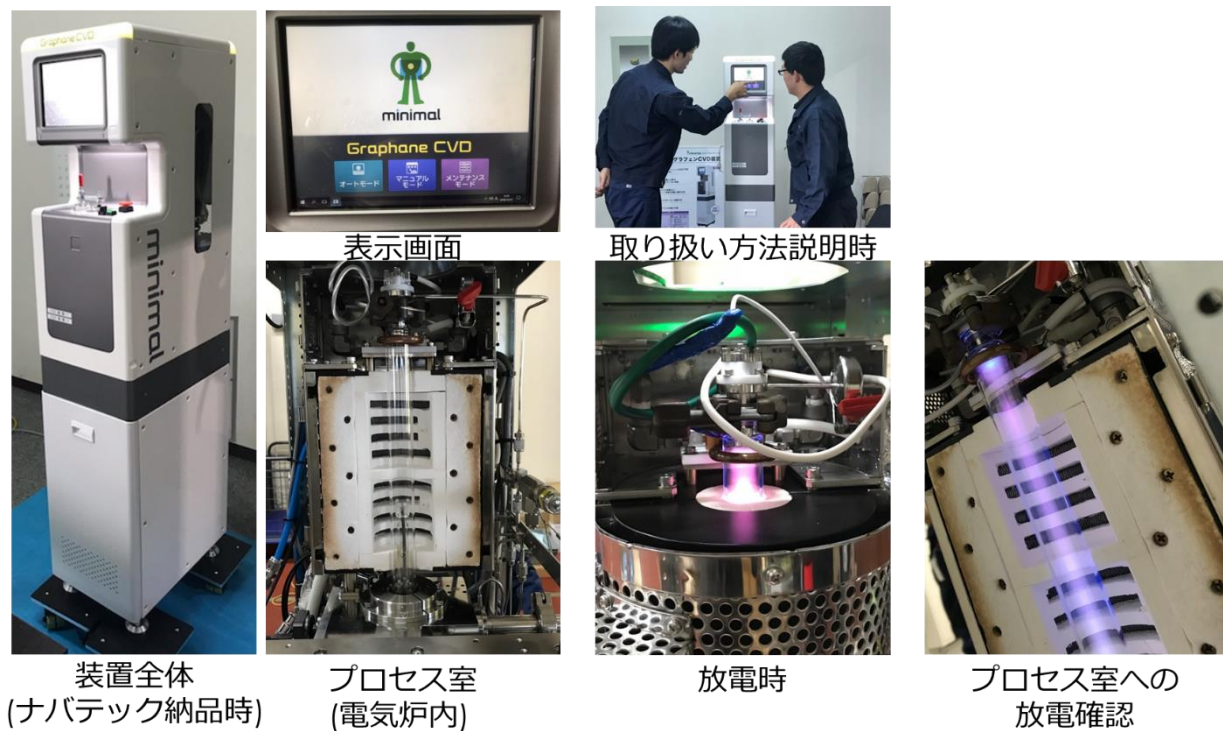


図3-2 試作したミニマルグラフェン成膜装置

組込み、調整時には RF 放電が安定しないなどの問題があったが、目標通りミニマル筐体（装置サイズ：約 29 cm×45 cm×144 cm）にすべての構成機器を組込むことが出来、タッチパネル上からの装置動作を確認できた。また、電気炉加熱により周りの機器への影響を当初懸念していたが、実際に測定してみると、問題の無い温度であることが確認できた。

2. グラフェン成膜装置のミニマル化

【2-1 グラフェン成膜装置のレイアウト最適化（株式会社ナバテック）】及び

【2-2 グラフェン成膜装置のミニマル筐体への組み込み（株式会社ナバテック）】の最終年度の一取り組みについて

産総研での実際に本装置を使用したところ、いくつかの改善必要点がみつかったため、最終年度に改良を実施した項目を下記に記載する。

- ①プラズマ確認用のカメラを導入(追加)
- ②フルレンジゲージの前にバルブ導入
- ③ドライポンプの組み入れ
- ④プラズマの距離を延長
- ⑤遮蔽板の導入
- ⑥自動プロセスの追加

各項目の一取り組みについては次ページ以降に記載する。

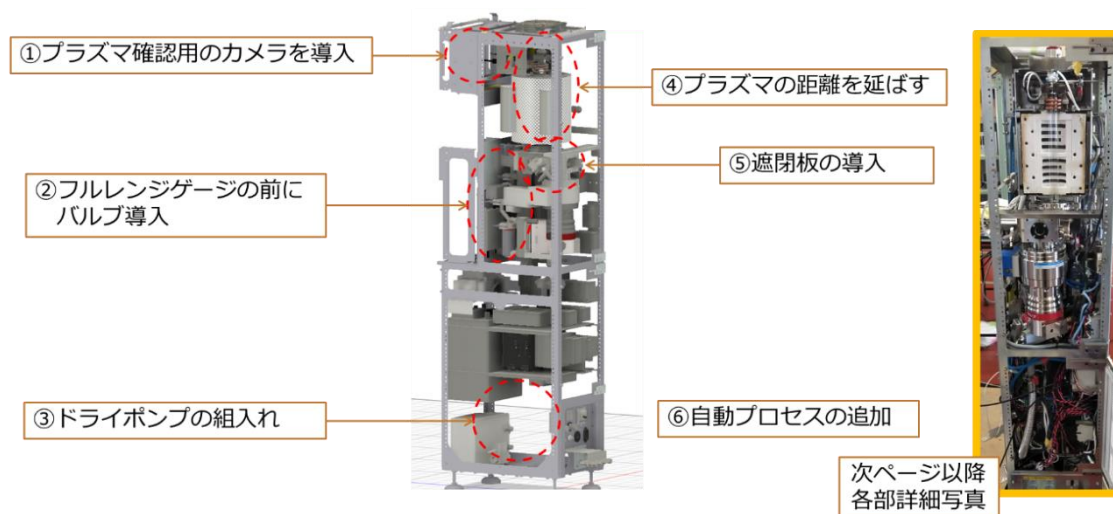


図33 装置の改良項目

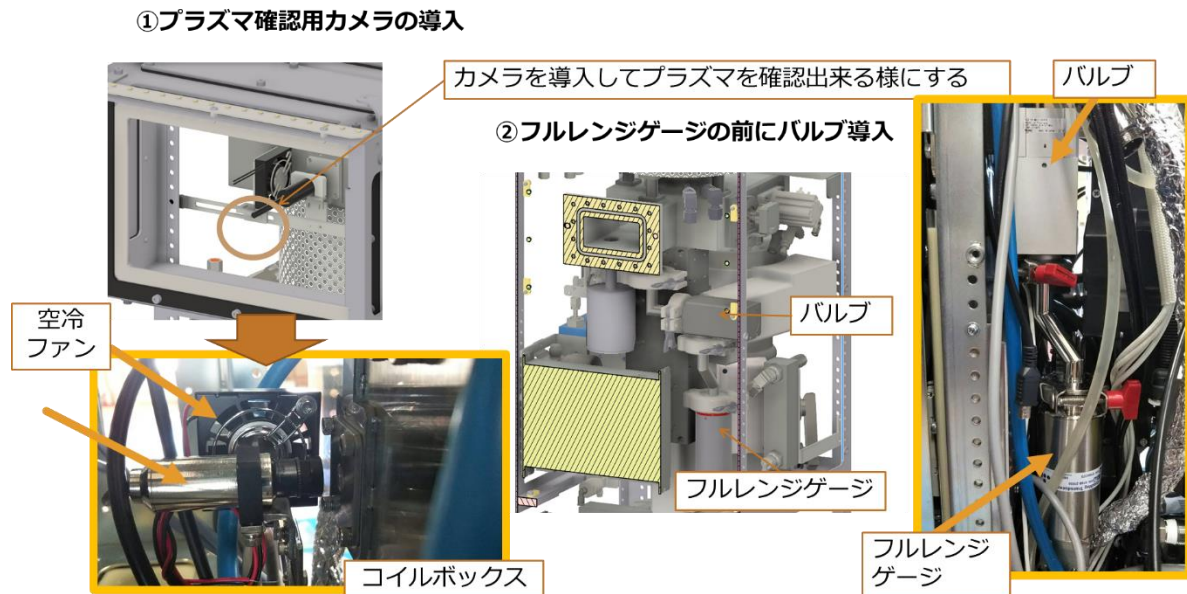


図3-4 ①プラズマ確認用カメラの導入と②バルブ追加

プラズマの着火や、安定性を確認する為に装置内のプラズマ確認用のカメラを追加した。また、真空計(フルレンジゲージ)がプロセスガスに弱くなってしまうため、真空計(フルレンジゲージ)の前にバルブを取付け、プロセス中には背圧確認用の真空計(フルレンジゲージ)はバルブを遮断し空間を分離出来る様にした。

③ドライポンプの組入れ

→排気系レイアウトを改善する。

④プラズマの距離を延ばす(1)

→1重巻コイルと2重巻コイルとでプラズマの変化を確認

◆着火性

- 1重：80Pa時にRF電源出力50、40、30、20Wで着火、15Wでは着火しない
- 2重：80Pa時にRF電源出力50、40、30、20、15～11Wまで着火、10Wでは着火した時、しない時がある

◆プラズマ光の延び

- 1重：80Pa時にRF電源出力20Wでプラズマ光の延びは電気炉の上面から約150mm
- 2重：80Pa時にRF電源出力20Wでプラズマ光の延びは電気炉の上面から約200mm

◆プラズマ光のその他の変化

- 1重：RF電源出力50Wで5Pa時にプラズマはたたない
- 2重：RF電源出力50Wで5Pa時にプラズマがたつ

1重巻き

2重巻き

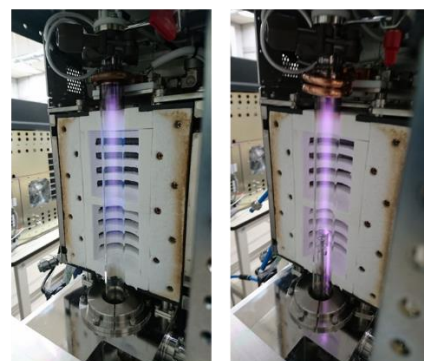


図3-5 コイルの巻き数によるプラズマの変化

排気系レイアウトを改善し、ドライポンプを筐体内に組み入れた。また、初期の段階ではコイルが1重巻になっていたが、プラズマが基板上まで到達していなかった為、コイルの巻き数を2重巻にすることで、基板上まで到達することがわかった。

④プラズマの距離を延ばす(2)

1重巻コイルから2重巻コイルに取り換えることで
低圧力で低出力で着火することが出来、またプラズマ光の伸びも向上
→3重巻コイルにすることでさらに着火性、プラズマ光の伸びは
向上すると明言出来るため、3重巻コイルに変更する。

実施内容：3重巻き

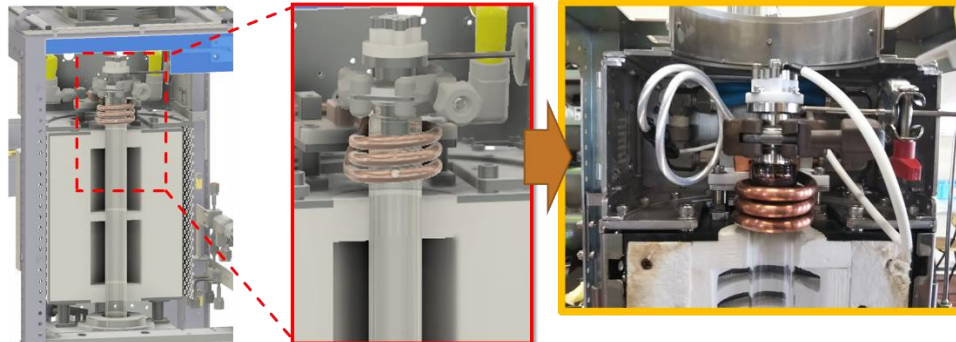
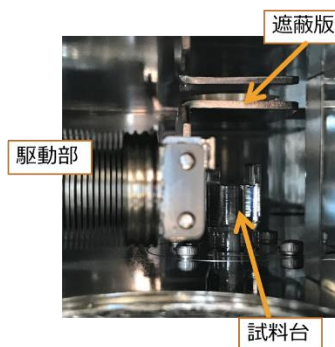
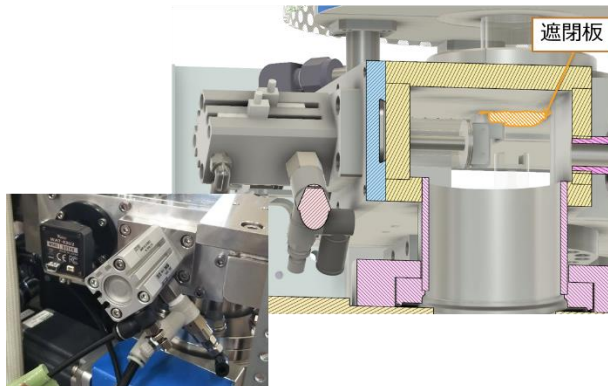


図36 ④プラズマの延長について

最終的には着火性、プラズマ光の伸び向上に向けて3重巻にしたが、メンテナンス性との兼ね合いで最終仕様は検討中である。

⑤遮閉板の導入

→電気炉をつけたままでも石英試料台の温度を
下げることが可能になる
→PLAD内に退避させて冷却する
→成膜後の冷却待ち時間の改善



⑥自動プロセスの追加

→追加済み

図37 遮蔽板について

成膜処理後に、ウェハを樹脂製のミニマルシャトルに乗せて搬送するためには、一定の温度以下にする必要があるが、電気炉の輻射熱により一定温度以下にするのに非常に時間が掛かっていた。電気炉を一度OFFにしてしまうと時間は短縮できるが、再度プロセスを行なう際に任意の温度まで上げる時間が必要となるため生産効率が低下してしまう。

そこで、電気炉の輻射熱を遮るための遮蔽板を新たに追加で導入した。

またプロセスフローがある程度確立できたため、自動プロセスを組み込み容易にプロセスが実施できるように改良した。

3. 成膜グラフェンを用いたデバイス加工レシピの開発

【3-1. グラフェン加工レシピの開発（産業技術総合研究所）】

金属蒸気触媒 CVD 法で熱酸化膜付き Si 基板に成膜したグラフェンのフォトリソグラフィによるパターニング条件の探索を実施した。フォトレジストはポジ型レジスト（住友化学工業 PFI-38A7）を使用し、マスクレス露光装置（ナノシステムソリューション社製 DL-1000）により、波長 405 nm の光源を使用し露光量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ でパターニングを実施した。パターンの現像は東京応化工業社製 NMD3 を用いて 1 分行い、その後純水にて 1 分間のリンス、ポストバークとしてホットプレート上で 120 度 5 分のバークを行った。パターニング前後でのグラフェンの結晶性をラマン顕微分光（ナノフォトン社製 RamanPlus）により評価したところ、図38に示すようにリソグラフィ前後で G/D 比の悪化は約 2.2 %であり、目標の G/D 比の悪化 10 %以内のリソグラフィ条件を確立することが出来た。

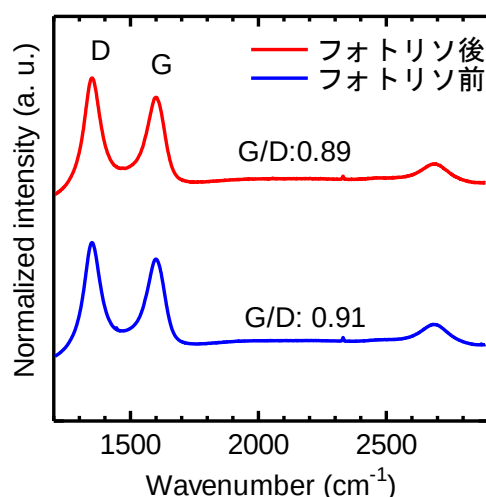


図38：フォトリソグラフィ前後での成膜グラフェンのラマン分光スペクトル

金属蒸気触媒 CVD 法で熱酸化膜付き Si 基板に成膜したグラフェンのエッチング条件の探索を実施した。エッチングパターンの作製は開発したリソグラフィ条件を使用した。フォトレジストはポジ型レジスト（住友化学工業 PFI-38A7）を使用し、マスクレス露光装置（ナノシステムソリューション社製 DL-1000）により、波長 405 nm の光源を使用し露光量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ でパターニングを実施した。パターンの現像は東京応化工業社製 NMD3 を用いて 1 分行い、その後純水にて 1 分間のリンス、ポストバークとしてホットプレート上で 120 度 5 分のバークを行った。その後、プラズマアッシャー（マーチ製 PX-250）

【公開版】

により、酸素プラズマを用いてグラフェンのエッチングを行った。エッチングの条件は、酸素流量 74 sccm, 高周波出力 300 W, エッチング時間は 10 分とした。グラフェンエッチング後に 80 度に加熱した剥離液 106(東京応化工業製)を用いてレジストを剥離し、イソプロピルアルコール、超純水に浸漬し、乾燥窒素でブローした。図39にエッチングしたグラフェンパターンの光学顕微鏡写真とエッチング前後でのグラフェンのラマンスペクトルを示す。エッチング前のグラフェンの G/D 比は 0.39 であったが、グラフェンエッチング後のエッチングパターン近傍のグラフェン残存部分の G/D 比は 0.47 と、グラフェンエッチング前より G/D 比が向上することが分かった。グラフェンエッチング、レジスト剥離工程では高温の熱処理などは行っていないため、G/D 比の向上は成膜したグラフェンの結晶性の向上が要因ではないと考えられる。グラフェンエッチング後の G/D 比の向上の主な要因は、グラフェン成膜プロセス中にグラフェン表面に付着した未分解のプロセスガスを原料とした有機残渣がレジスト剥離プロセスで除去され、有機残渣に起因する D ピーク強度が相対的に減少したためだと考えられる。このように、本事業で実施したレジストパターンニングと酸素プラズマエッチングを用いたグラフェン加工により、グラフェンの G/D 比を悪化することなくグラフェンを加工できるレシピを開発することができ、最終目標を達成した。

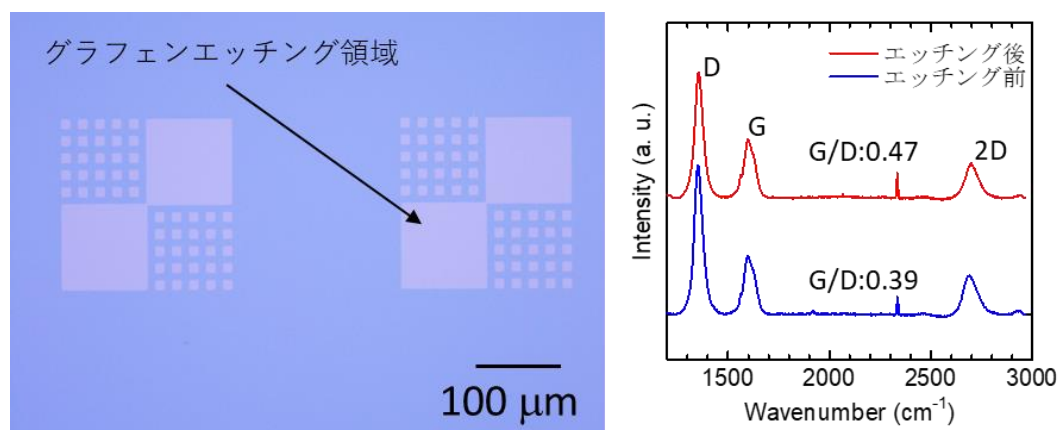
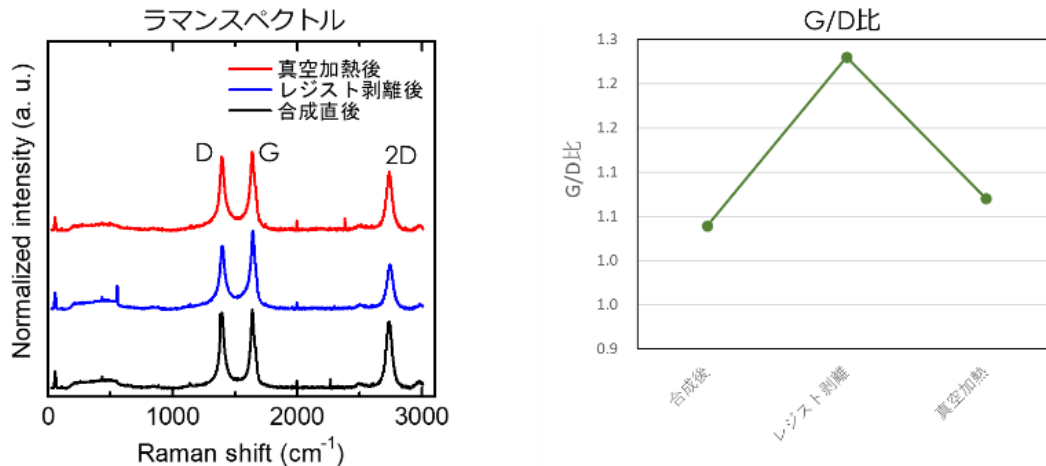


図39 グラフェンエッチングパターンとエッチング前後でのラマン分光スペクトル

【3-2. グラフェン表面の汚染除去プロセスの開発（産業技術総合研究所）】

リソグラフィーと酸素プラズマによるグラフェン加工では、パターニングに使用するレジストがグラフェン表面に付着するため、グラフェン加工後にグラフェンの結晶性を悪化させることなく表面の汚染を除去する必要がある。産業技術総合研究所で開発しているグラフェンデバイスでの経験から、グラフェン表面の汚染除去に真空加熱が有効であることが分かっている。そのため、レジストを塗布し、有機溶剤でレジストを除去した成膜グラフェンの各工程でのグラフェンの結晶性をラマン分光スペクトルの G/D 比によって評価した。図 40 に製膜直後、レジスト剥離後、真空加熱後でのグラフェンのラマンスペクトルを示す。製膜直後のグラフェンの G/D 比は 1.04 であった。レジスト剥離後のグラフェンの G/D 比は 3-1 と同じ傾向を示しに若干向上し、1.23 となった。真空加熱後のグラフェンの G/D 比は 1.07 とレジスト剥離後よりも若干低下したが、製膜直後よりも高い値を維持していることが分かった。次に、グラフェンに付着しているレジスト残渣を紫外可視分光計測により評価した（図 41）。レジストは紫外域で光吸収があるため、グラフェンの紫外領域での光透過率を計測することにより、レジスト付着の有無を評価可能である。可視光領域（波長 550nm）では光透過率は、成膜直後、レジスト剥離後、真空加熱後でほぼ同じであったが、紫外光領域（波長 266nm）では、レジスト残渣の有無により光透過率に明瞭な差が出ていることが分かる。波長 266nm の紫外光領域では、成膜直後の光透過率は 94.5%であったが、レジスト剥離後は 90.5%まで低下している。一方、真空加熱後の光透過率は 93.3%まで回復していることが分かる。さらに、真空加熱後のグラフェンの STM（Scanning Tunneling Microscopy）像を取得したところグラフェンの格子像を観察でき、グラフェン表面にレジスト残渣がなく、原子レベルで清浄な表面となっていることを確認した（図 42）。以上の結果から、真空加熱はグラフェンの G/D 比を悪化させないグラフェン表面の汚染除去プロセスとして有効であることが分かり、最終目標である、ラマン分光スペクトル計測に置いて、G/D 比の悪化が 10 %以内となるグラフェン表面の汚染物除去プロセスを確立した。



- ・ レジスト剥離後、真空加熱後でラマンスペクトルのG/D比の悪化は見られない。
- ・ むしろレジスト剥離後のG/D比が若干向上している。

図40 真空加熱前後でのグラフェンのラマン分光スペクトル

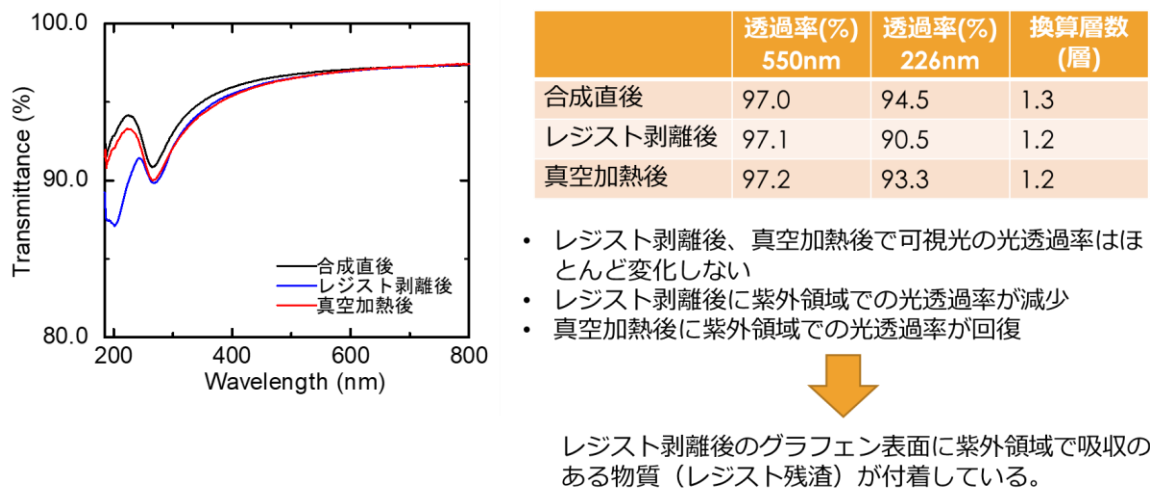


図41：真空加熱前後でのグラフェンの紫外可視分光スペクトル

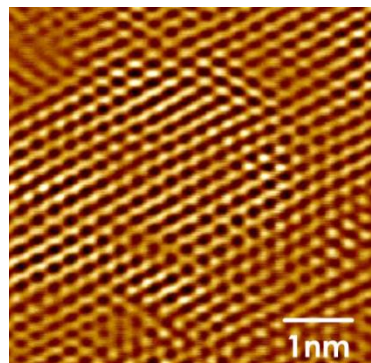


図42：真空加熱後のグラフェンのSTM像

最終章 全体総括

【研究開発成果に係る製品等】

(1) ミニマルグラフェン合成装置

これまで実現困難だった半導体・絶縁基板上へ直接グラフェン成膜を可能とする生産装置



Graphane CVD

《ミニマルシリーズ》
ミニマルグラフェンCVD装置

Point①
絶縁基板上への グラフェン合成が可能
〔転写プロセス不要〕

Point②
グラフェン成膜に
必要な機器・設備を
この1台に凝縮

Point③
真空PLAD
〔自動搬出入・
ロードロック機構〕
搭載の真空対応

Point④
300度以下での
成膜が可能



装 置 仕 様	
成膜部	
電気炉	成膜部 : 最大1,200℃ 原料ガス加熱部 : 最大1,050℃
プロセスガス	Ar : 最大20sccm CH ₄ : 最大10sccm H : 最大10sccm O ₂ : 成り行き〔クリーニング用〕
基板サイズ	ミニマル規格0.5inchiウェハー
基板ホルダー	開発中
真空系	
真空ポンプ	ターボ分子ポンプ ドライorロータリーポンプ
到達真空度	確認中
ロードロック	真空PLAD搭載
その他	
必要ユーティリティ	AC100V Ar、CH ₄ 、H、O ₂ 、 圧縮空気、ベント用窒素ガス
サイズ〔mm〕	幅294×高さ1440×奥行き450 〔ミニマル規格〕

独自の金属蒸気生成手法

産総研考案の金属蒸気の
生成手法により最低300℃以下での
触媒供給と触媒の使用量の低減が可能。




図43 製品カタログのイメージ

(2) グラフェン電子デバイスの加工プロセス

グラフェンに損傷を与えないデバイス加工プロセス、グラフェン表面の汚染除去プロセス

上記製品により、グラフェンを構造体とした MEMS センサーなど、先端研究で開発が進んでいる従来型デバイスの性能を凌駕する電子デバイス群の産業化が可能となり、グラフェンを用いた電子デバイス開発が推進される。

【その他波及効果】

グラフェンは電子デバイス以外の分野でも精力的に研究されており、下記分野での活用が期待される

- (1) グラフェンを用いたバイオセンサーや DNA シーケンサー等のナノバイオデバイス
- (2) グラフェンを用いた光学デバイス
- (3) 最先端透過型電子顕微鏡観察用のグラフェン支持膜

【新たな事業展開の可能性】

(1) グラフェンを用いた先端 MEMS デバイスの事業化

グラフェンをメンブレン構造体とした、圧力 MEMS センサー、マイク、超音波素子など、先端研究で開発が進んでいる従来型デバイスの性能を凌駕する MEMS デバイス群の産業化が可能となる。

(2) グラフェン成膜の受託事業

半導体・絶縁基板上へのグラフェン直接成膜装置はこれまで実現していない。金属蒸気触媒 CVD 手法を開発した産業技術総合研究所には既に複数の会社から問い合わせがあり成膜サンプルを提供している。本装置の事業化に伴い、グラフェン成膜の受託事業への展開も検討する。

【想定する国内、海外市場（現状、今後の動向）】

新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）はグラフェンの市場規模を 2030 年に 1000 億円（13 年は 13 億円）と予測し、CNT の 660 億円（同 32 億円）を上回るとみており、今後のグラフェン市場は成長傾向にあることがわかる。また、合わせてミニマルファブを用いたラインの全国展開やデバイス売り上げも年々増加する見込みである。



図 4-4 ミニマル装置、ミニマルファブ、デバイス市場予測

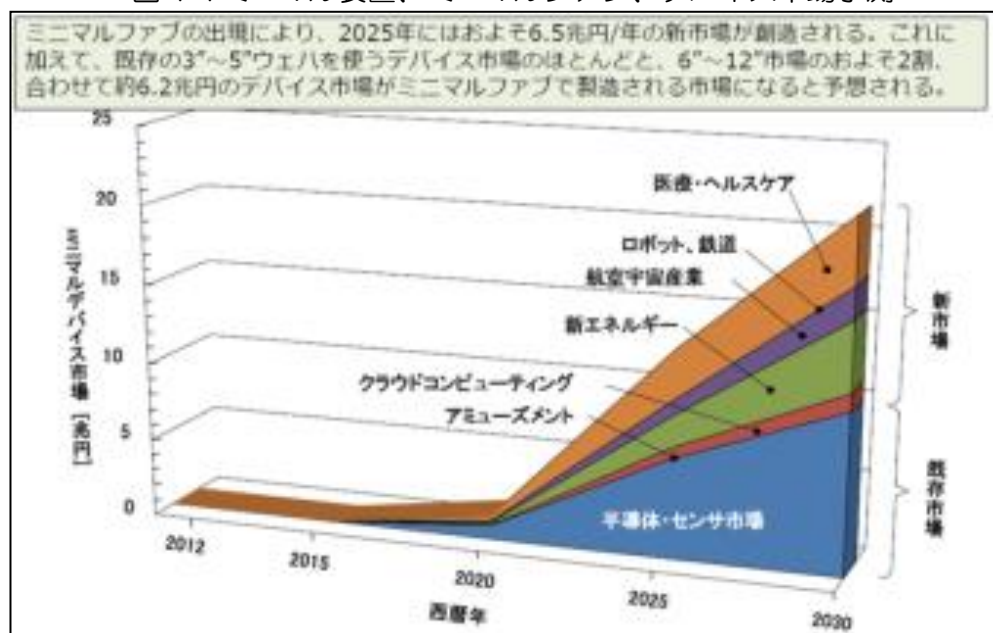


図 4-5 ミニマル新市場

【想定する海外市場】

ミニマルファブ全体で海外展開として、世界中に広がった場合には米国、欧州、中国、台湾、韓国など幅広い市場への展開が期待できるが、すでに予定として、ベトナム、マレーシアなどが本格的に検討を行っている。

【事業化への実現性】

現状ミニマルファブにて想定使用ユーザーが組合メンバーに参画しており、事業化への実現性は高いことが見込まれる。またグラフェンという新しい材料を用いた生産ラインの構築が可能となることで新材料を検討しているユーザーに対して需要は高まる。そういった需要の高まりに応じて、検査機器や、雇用体制を整えるとともに、社外的への委託依頼事項なども検討する。

【販売先、川下製造業者等の事業化の体制】

販売先は次ページの図46に記載している公的研究機関及び、半導体メーカー、MEMSメーカー、機器メーカーを想定している。装置単体での販売となる場合には従来通りナバテックにて直接の販売や、顧客対応を実施するが、ミニマルファブシステムとしての製造ラインでの販売の場合には横河ソリューションサービスを窓口になっていただき、販売を行う。製造ラインでの販売の際にはメンテナンスやアフターサービスなどはすべて横河ソリューションサービスが窓口になってもらえるため、弊社では必要に応じた人員増員を今後検討する。

また、年間数台の販売の場合にはナバテックの取引先を用いて製造が可能になると考えているが、それ以上の販売が可能となった場合には、ミニマルファブ研究会内のメンバーである立山マシンや、啓装工業や、渋谷工業などのOEM対応会社にて量産対応を依頼することで量産が可能であると考えている。



図46 事業化体制図

(2) 事業化見込み（目標となる時期・売上規模）

事業年度	令和2年度	令和3年度	令和4年度	令和5年度	令和6年度
サンプルの出荷・評価					
追加研究					
設備投資					
製品等の生産					
製品等の販売					
特許出願					
出願公開					
特許権設定					
ライセンス付与					
売上高（千円）	25,000	125,000	625,000	1,500,000	2,500,000
販売数量	1台	5台	25台	60台	100台

【想定する市場】

産総研・ミニマルファブシステム研究会の試算によれば、ミニマルファブ装置販売の市場は 2020 年に数千億規模に達すると期待されている。また、本事業のテーマであるミニマルファブ用グラフェン合成装置を必要とする市場は、ミニマルデバイス市場のおよそ 70%を占めると想定され、大きな市場形成が期待できる。

【売上高積算根拠】

ミニマルグラフエン合成装置

販売先	1年目	2年目	3年目	4年目	5年目
【市場1】公的研究機関[台]*1	1	5	25	50	90
【市場2】民間研究機関[台]				10	10
【市場3】量産工程[台]					
全体市場への年間合計販売台数[台]	1	5	25	60	100
販売金額[千円]	25,000	125,000	625,000	1,500,000	2,500,000

図47 売上想定表

(仮定)

以下の産総研調査結果から導かれたミニマルファブ導入可能性のある 280 ラインのうち 60%程度に本提案のミニマルグラフィエン合成装置が170台程度導入されると仮定した。また日本全国の 20 社程度の中小企業にも約 20 台程度導入されると仮定した。よって上表の通り、事業開始から 5 年間で合計 190 台程度の販売が見込めるものと考えている。

■ 大学 ----- 257ライン
☐ 国立大学 120ライン
☐ 私立大学 74ライン
☐ 公立大学 6ライン
☐ 高等専門学校 57ライン

■ 都道府県の公設研 ----- 15ライン
■ 産総研 ----- 7ライン
■ 物材機構、理研 ----- 3ライン

合計282ライン

図48 公的機関を対象とした

ミニマルファブ市場

(出所：産総研ファブシステム)

【それが達成できる理由】

現在ミニマルファブを用いたファウンドリによりプロセス技術の開発が行われており、ファウンドリによるプロセス技術が終わると各企業が多品種少量生産向けにミニマルファブの導入の実施がされる。

(3) 事業化に至るまでの遂行方法や今後のスケジュール

【販売促進戦略】

グラフェンを直接基板上へ製膜できる技術は本技術以外なく、優位性のある販売が可能であると考えている。

実機を用いた成膜結果を基に、ミニマルファブ総会でのポスターセッションによる、販売促進や、デバイス試作などの学会発表、さらにはセミコンジャパンといった半導体最大の展示会への出展なども検討し、基に販売促進を行う。

(4) 成果（試作品）の無償譲渡や無償貸与

現在の所、成果（試作品）の無償譲渡や無償貸与の予定はないが、完成後には、販売促進もかねてミニマルファブ推進機構への無償貸与を検討している。

(5) 事業化状況について

現状産総研での装置評価中ではあるが、すでに、横河ソリューションサービス殿が最先端デバイスに使える装置であると興味を持って頂いており、本装置を用いたデバイスを製作できるライン構築に向けた販売先を検討頂いている。

まずは現行装置を用いてサンプル成膜を実施しそのデータを基に想定している具体的企業に向けてアプローチを行なっていただく予定である。