

平成 28 年度 博士論文 (要約)



ポリメチルグルタイミドの常温接合を用いた
グラフェンの転写手法

指導教員 須賀 唯知 教授

東京大学大学院 工学系研究科 精密工学専攻

学生証番号 37-147027

松前 貴司

本研究ではトランジスタの高速化に求められるグラフェンの絶縁基板への転写手法の開発を行った。転写プロセスによる特性劣化を抑えながらウェハサイズのグラフェンを転写することが求められ、そのためにpolymethylglutarimide (PMGI)の常温接合を用いたグラフェン転写手法を提案した。

グラフェンは全物質中最高のキャリア移動度 $200,000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ などの優秀な特性を持つため、トランジスタに用いることでTHzレベルの高速動作が期待できる。トランジスタのためには数inch大のウェハサイズのグラフェンを高い特性を保ちながら絶縁基板上にて得る必要がある。成膜手法の中でChemical Vapor Depositionは特性・サイズの要件を満たすが、成膜は金属上に限られるためグラフェンを絶縁基板上へ転写する必要がある。今回このグラフェン転写手法についての研究を行った。

提案されている転写手法の中でPolymethyl methacrylate (PMMA)の膜を用いたウェットプロセスによる転写はグラフェンを引き剥がす力が掛からない。そのため機械的ダメージが少なく・均一で層数を変化させずにグラフェンを転写でき、トランジスタへの応用が期待される。しかしながら、応用にあたって以下の課題を解決する必要がある。

1. PMMA膜を完全に除去することができず、PMMAの残渣がグラフェン表面に発生し電気特性を劣化させる。
2. プロセス中にPMMA/グラフェン膜が折れることにより、転写したグラフェン膜に折れが発生し電気特性を劣化させる。
3. PMMA/グラフェン膜を直接保持することができないため、グラフェンをターゲット基板に乗せるプロセスのハンドリングが困難となる。
4. 大面積化に伴いPMMA/グラフェン膜が折れ曲がりやすくなるため、転写できるグラフェンの大きさが制限される。

その解として、レジスト残渣の低減のため従来から使用されるPMMAに変えてより残渣の少ない転写が可能なレジストの検討を行った。

また転写膜の折れ・ハンドリングの困難さ・転写膜の大きさの制限という課題は、樹脂の薄膜による保持ではプロセス中にグラフェンが容易に折れ・破れてしまうことが原因となる。これら課題の解決のため、本研究ではサポート基板に接合することでグラフェンを保持して転写するプロセスの開発を行った。

転写したグラフェン表面のレジスト残渣の低減のため転写に最適なレジスト材料の検討を行った。グラフェン表面のレジスト残渣はキャリア拡散・接触抵抗の増加を招き低減が望まれるが、アッシングプロセスはグラフェンを除去するため応用できない。また転写後に高温プロセスによる除去が提案されているが、グラフェンや転写基板にダメージを与えるため望ましくない。この問題に対して、グラフェンを保持する材料としてより残渣が少なく転写を達成できるものを検討することで解決を試みた。

リソグラフィに用いられる各種レジスト材料をグラフェン表面に成膜し、溶剤により除去した後残渣を比較することで、グラフェン表面から残渣が少なく除去できる材料を検討した。XPSによる表面分析より、検討した材料の中で従来材料のPMMAとPMGIが残渣が少なく除去できることがわかった。これらは脂肪族の材料であったのに対して、残渣が多くなった材料は芳香族であった。芳香族はベンゼン環がグラフェンと π - π 相互作用を持つことにより除去しにくくなった可能性がある。これより、グラフェンを保持する材料には脂肪族が望ましいと考えられる。

またPMMAとPMGIを用いてグラフェンを転写し、転写膜の残渣・表面構造・結晶欠陥の分析を行った。XPSによりC 1sの範囲においてPMMAを用いて転写した際に残渣に由来するピーク比は55 %となったが、PMGIを用いた際には4 %と残渣が低減できていた。またPMMAとPMGIを用いて転写したグラフェンの自乗平均面粗さがそれぞれ6.8 nmと4.2 nmとなり、PMGIを用いることで平坦なグラフェンが得られた。これは表面の残渣が低減できたためであると考えられる。さらにラマン分光法による転写膜の分析により、D/G比がPMMAとPMGIにて転写した場合それぞれ0.27と0.26と欠陥は同程度となることが分かった。これらよりPMGIの使用によって残渣が低減できることが分かった。PMGIの方が低い分子量をもつため溶剤により除去しやすかったことが考えられる。

さらにPMMAおよびPMGIと銅エッチング液の反応について分析し、レジストが銅エッチング液との反応により除去しにくくなること、およびその効果がPMGIよりもPMMAに大きく現れることが分かった。XPSによる構造分析より、エッチング液の酸性雰囲気にて加水分解にてカルボン酸化したことが考えられる。PMMAのもつエステルは加水分解にてカルボン酸になりやすいのに対して、PMGIの副鎖のイミドは加水分解されにくいことが一般的に知られている。この酸への反応の差がPMGIによる残渣の少ない転写に繋がったことが考えられる。

これら結果より転写に望ましい材料として、 π - π 相互作用を持たない脂肪族であること・分子量が低い材料であること・酸である銅エッチング液と反応しにくい材料であることが求められることが分かった。今回PMGIがこれらを満たしたため残渣が低減できたと考えられる。また転写後のプロセス温度は最高で60 °Cであり、高温プロセスなく残渣の低減が達成できた。これらより、PMGIを使用することで転写後のグラフェンの特性向上が期待できる。さらに本実験で得られた上記条件を踏まえて新しい材料を設計することで、より残渣の少ない転写ができる可能性がある。

また転写膜の折れ・ハンドリングの困難さ・転写膜の大きさの制限という課題の解決のため、サポート基板への接合を用いた転写手法の開発を行った。これらの課題は従来手法での樹脂膜によるグラフェンの保持では薄く柔らかいため容易に折れ曲がることにより発生する。今回、この解としてグラフェンをサポート基板に接合することで保持し、成膜基板の除去後も折れ曲らないプロセスを提案した。提案したプロセスでは金属板上に成膜されたグラフェンを樹脂の犠牲層を介してサポート基板に接合する。成膜基板を除去した後グラフェンをターゲット基板に接触させ、最後に樹脂の犠牲層を溶剤により除去することで転写を達成する。基板による保持により成膜基板の除去後も折れ曲がらなくなるため上記の課題の解決が期待できる。

樹脂膜による保持によって転写されたグラフェンには肉眼にて数mm、光学顕微鏡にて数 μm ~数十 μm の幅の折れが見られたが、サポート基板への接合を用いた転写手法によって転写されたグラフェンに折れは見られなかった。またグラフェンをサポート基板に接合することでグラフェン試料を直接保持できるようになり、ターゲット基板に乗せるプロセスのハンドリングが容易となった。さらにグラフェン試料が大型化しても折れ曲らないため、1 inch四方のグラフェンの転写ができた。サポート基板の剥離プロセスをより安定化させることで6 inch四方といった半導体プロセスで使用されるサイズの大型なグラフェンを転写することが期待できる。

また接合には樹脂の犠牲層として残渣の少ないPMGIを使用した。接合手法として熱圧着と常温接合によるウェハレベル接合手法を開発し、両手法を用いて転写した際の転写膜の残渣・表面構造・結晶欠陥を比較した。XPSによる転写膜表面の分析により残渣由来のピーク比は、熱圧着の場合の31 %であったが常温接合の場合8 %となった。この残渣の増大は熱圧着の高温プロセスにてグラフェンとPMGIが反応して結合を持ったためと考えられる。また熱圧着を使用した場合AFMにて自乗平均面粗さは5.3 nmとなったが、常温接合を使用することにより2.4 nmと平坦なグラフェンが得られた。これは基板による保持により折れがなくなり、かつ常温接合により残渣が少なく転写できたためであると考えられる。さらにラマン分光法による転写膜の分析により、D/G比が熱圧着と常温接合にて転写した場合それぞれ0.33と0.27となることが分かった。熱圧着では熱膨張によるストレスによりグラフェンに欠陥が発生したと考えられる。一方常温接合を使用することで樹脂膜による転写と同程度のD/G比となり、常温接合を用いた保持を用いることで結晶欠陥が増大しないことが分かった。

これらより常温接合を用いることにより残渣・結晶欠陥を抑えながらサポート基板による保持により転写することができた。この常温接合を用いた転写によって、残渣・折れといった特性劣化要因の少ないグラフェンを絶縁基板上においてウェハサイズで得ることが期待できる。

これらの結果より以下の結論が得られた。

- グラフェンの転写においてプロセス中にグラフェンを保持する材料として脂肪族であること・分子量が低いこと・酸と反応しにくいことが求められ、これらを満たすPMGIにより残渣の少ない転写ができる。
- グラフェンの転写においてグラフェンの折れ曲がりを防ぐためサポート基板に接合することで、転写膜の折れの解消・ターゲット基板に乗せるプロセスのハンドリングの容易化・転写膜の大きさの制限の解消ができる。また接合プロセスに常温接合を用いることでレジスト残渣と結晶欠陥の増大を抑えることができる。

これらにより特性劣化を抑えながらウェハサイズのグラフェンを転写することが見込まれ、グラフェントランジスタへの応用が期待できる。