

## TiN 層導入による固相析出多層グラフェン膜の密着性改善

Adhesion improvement of multi-layer graphene grown by solid phase reaction with TiN layer

芝浦工大(SIT)<sup>1</sup>, SIT グリーンイノベーション研究センター<sup>2</sup> °横澤 孝典<sup>1</sup>, 上野 和良<sup>1,2</sup>

Shibaura Inst. Tech.<sup>1</sup>, SIT Res. Center for Green Innovation<sup>2</sup>, °K. Yokosawa<sup>1</sup> and K. Ueno<sup>1,2</sup>

E-mail: ueno@shibaura-it.ac.jp

【はじめに】 現在 LSI の配線材料には銅が使われているが、配線の微細化が進むと電子散乱効果により抵抗率の上昇と信頼性の低下が生じる。グラフェンは低い抵抗率と高い電流密度耐性をもつことから、銅に代わる次世代の配線材料として注目されている。配線には多層グラフェン(MLG)を絶縁基板上に形成する必要がある、転写無しで形成する方法に固相析出法がある<sup>[1]</sup>。我々は Cu キャップ層により絶縁基板上に選択的に MLG 膜を直接形成できることを報告したが、MLG 膜の密着性の改善が課題であった<sup>[2]</sup>。今回 SiO<sub>2</sub> 基板と Co-C 層間への TiN 層導入による MLG 膜の密着性改善を検討した。

【実験方法】 スパッタ装置を用いて SiO<sub>2</sub> 基板上に TiN (5 nm), Co-C (C : at.20% , 100 nm), Cu (50 nm) の順で堆積させた試料と、比較用に TiN 層を導入しない試料を作製した。2 種類の試料に対し、800 °C で 30 分間の真空アニールと Cu / Co のウェットエッチングを行った。評価として、テープ試験法 (JIS K5600) による密着性評価、ラマン分光器を用いた MLG 膜の膜質評価、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた表面形態観察を行った。テープ試験を行った際、TiN と SiO<sub>2</sub> の色による剥離界面の判別が困難であったため、ラマンマッピングの測定を行い、G ピークが見られない場合をグラフェンの剥離とした。ラマンマッピングは 50 μm×50 μm の領域を 4 μm 間隔で 100 点を測定した。

【実験結果】 図 1 にテープ試験前後のラマンマッピングのスペクトル総和比較と G/D 比の分布を示す。TiN 層の無い試料は剥離が見られたが、TiN 層を導入した試料に剥離は観察されなかったことから、密着性が向上したと考えられる。TiN の熱膨張係数 ( $9.4 \times 10^{-6} [K^{-1}]$ ) が Co ( $12.4 \times 10^{-6} [K^{-1}]$ ) と SiO<sub>2</sub> ( $3.34 \times 10^{-6} [K^{-1}]$ ) の中間の値をとっており、各層間での熱応力が減少したと考えられる。また TiN 層を導入した結果、G/D 比の低下が確認された。Ti と C の結合により核発生密度が増加し、MLG の粒径が小さくなったと可能性があると考えられる。図 2 に MLG 膜の表面 SEM 像を示す。TiN 層導入後、グラフェンの粒径が小さくなっている様子が確認された。

本研究は、SIT グリーンイノベーション研究センターの補助により実施した。

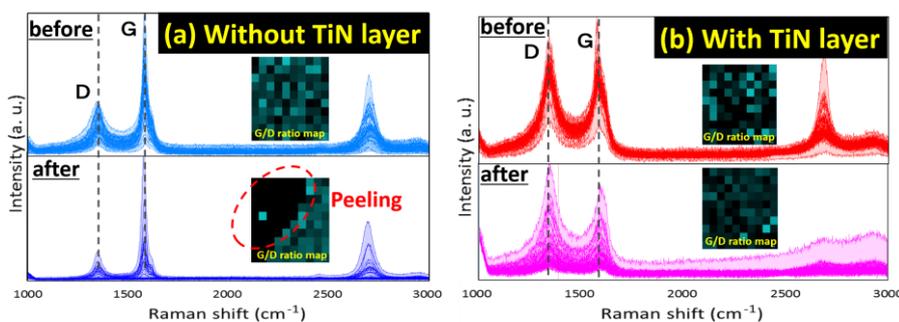


図 1. テープ試験前後のラマンマッピング比較.

(a) TiN 無 (b) TiN 有

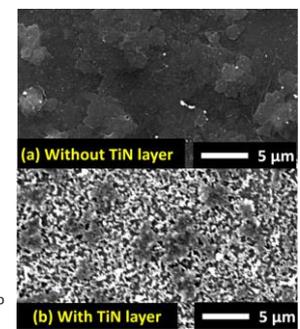


図 2. MLG 膜の表面 SEM 像.

(a) TiN 無 (b) TiN 有

### 【参考文献】

- [1] M. Sato, M. Takahashi, H. Nakano, Y. Takakuwa, M. Nihei, S. Sato, and N. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 04EB05 (2014).  
 [2] 佐野, 北村, 松本, 上野, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 15-008 (2015 春).