

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04289

研究課題名(和文) 電流印加による多層グラフェン固相析出プロセスの低温化と低抵抗化

研究課題名(英文) Process temperature and resistance reduction for solid-phase deposition of multi-layer graphene by current application

研究代表者

上野 和良 (Ueno, Kazuyoshi)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：10433765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：多層グラフェン(MLG)は、数10nm以下の微細線幅で銅よりも低抵抗になる可能性と高い電流密度耐性から、銅に代わる集積回路配線材料の候補として注目されるが、配線工程に適用可能な低温での成膜方法と、ドーピングによる低抵抗化が課題である。本研究では、デバイス上に直接形成が可能な固相析出法において、温度以外の作用源として電流を印加し、配線工程に適用可能な400℃以下でのMLG形成を実現した。また、昇温速度や膜厚の最適化により、低抵抗につながる結晶性向上と平坦性を両立するプロセス最適化を行った。また効果的なドーピング方法として、五塩化モリブデンのインターカレーションによりMLG膜の低抵抗化を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、多層グラフェン(MLG)の固相析出において電流の作用によってMLG形成反応が促進されることを初めて実験的に明らかにした。電流によるエレクトロマイグレーションのような原子の拡散促進作用は知られているが、それが固体の析出や結晶化に影響を及ぼすことがわかったことで、今後、電流の作用による化学反応や構造制御の可能性を示すものとして意義があると考えられる。また、インターカレーションドーピングにおいて、MLGの結晶性の向上が重要であることを明らかにしたことや、ひずみによる欠陥発生の問題など、MLGの実用化に向けた課題が明らかになったと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Multilayer graphene (MLG) is attracting attention as a candidate for integrated circuit interconnect materials to replace copper due to the possibility of a fine line width of several tens of nanometers or less with lower resistance than copper and high current endurance. However, the issues are how to form a film at a temperature lower than 400 degree C and how to reduce the resistance. In this research, in the solid-phase deposition method, which enables direct film formation on the device wafers, current was applied as an energy source other than temperature, and MLG formation was realized at 400 °C or less, which is applicable to the interconnect process. In addition, by optimizing the heating rate and film thickness, optimization was performed to achieve both crystallinity and flatness leading to a lower resistance. In addition, as an effective doping method, the intercalation process of molybdenum pentachloride was investigated to reduce the resistance of MLG.

研究分野：集積回路配線プロセス

キーワード：多層グラフェン 固相析出 電流作用 低温化 ドーピング 低抵抗化 配線 エレクトロマイグレーション

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 集積回路の微細配線には、銅 (Cu) 配線が用いられてきたが、Cu 配線では配線幅が数 10nm 以下になると、配線側面や Cu 結晶粒の粒界での電子散乱により、抵抗率が上昇する問題や、配線断面積の減少による電流密度の上昇に伴い、エレクトロマイグレーションによる断線故障リスクが増加する問題から、より低抵抗で電流密度耐性の高い配線材料が求められていた。

(2) 多層グラフェン (MLG: multilayer graphene) は、理論予測や原理検証実験により、おおよそ 10nm 以下の微細配線幅で Cu よりも低い抵抗率や高い電流密度耐性が示されていたが、実用化に向けては、ウエハ上に転写を使わずに大面積の MLG を直接成膜する技術が求められていた。さらにその成膜温度としては、集積回路配線プロセスに適合する 400 以下の低温が求められていた。大面積の MLG 成膜法としては、Ni や Co などの触媒金属を用いた化学的気相成長法 (CVD) が知られていたが、MLG 単独の膜を得るためには触媒金属から剥離し転写する必要があり、またデバイス適用可能な結晶性の良い膜の形成には、700 程度以上の高温が必要であった。固相析出法は、直接、ウエハ上に転写を使わずに大面積の MLG を形成できるが、結晶性の良い膜を得るためには、CVD 同様に高温が必要であり、高温にすると触媒金属の凝集によって均一な MLG 膜が得られない問題が生じるため、触媒の凝集を抑えるために触媒の膜厚や MLG の原料となる炭素膜の膜厚を厚くする必要があり、配線に適した数 10nm の膜厚の MLG 膜を形成するのが困難であった。MLG 形成プロセス温度の低温化に関して、我々のグループでは、CVD 法において触媒金属に電流を印加することで低温化と結晶性の改善ができることを見出していた。

(3) 固相析出による MLG 膜の結晶性は、CVD による MLG 膜に比較して低く、結晶性の改善が課題であった。また真性の MLG 膜は、キャリア密度が低く高抵抗であり、低抵抗化のためには、キャリアのドーピングが必要とされていた。キャリアのドーピング方法としては、ボロン (B) や窒素 (N) の置換ドーピングや、グラファイト層間に分子を挿入するインターカレーションドーピングが知られていた。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、ウエハ上に MLG 膜を直接形成できる固相析出プロセスにおいて、集積回路配線プロセスに適合する 400 以下の低温化を実現することである。

(2) さらに本研究の目的は、固相析出による MLG 膜の結晶性を向上し、また MLG 膜へのキャリアドーピングにより MLG を低抵抗化することである。

### 3. 研究の方法

(1) 低温化のためには、MLG の結晶形成反応を促進するため、温度以外の作用を加えることが有効と考えられる。以前の研究で CVD 法において触媒への電流印加により、MLG 形成が促進されたことから、固相析出においても電流印加による MLG 形成低温化の可能性を検証した。また、MLG 形成の触媒としての活性が高く、反応の低温化が期待できる Ni 触媒を用いた。スパッタにより膜厚の異なる組み合わせの C/Ni 積構造を堆積し、電流を触媒に流しながら加熱する電流印加固相析出による MLG の結晶性向上を検証した。

(2) 成果で述べるように、電流印加固相析出では、電流による MLG 形成温度の低温化と結晶性向上ができたが、電流印加により触媒の凝集が顕著になり、均一な膜が得られない問題が生じた。そこで、電流、温度、昇温速度、Ni や C の膜厚を変化させ、均一で結晶性の良い MLG 膜が得られる条件の最適化を行った。

(3) MLG へのキャリアドーピング方法として、触媒の Co や Ni 中にドーパントとなる N を導入し、固相析出中に C と同時に N を析出させる MLG への同時ドーピングの可能性を検証した。

(4) MLG へのキャリアドーピング方法として、安定なキャリアドーピングが期待できる五塩化モリブデン ( $\text{MoCl}_5$ ) インターカレーションを検証した。結晶性の良い MLG 膜へのドーピングを想定し、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) や高温 CVD-MLG 膜に、薬品量、温度、時間等のプロセスパラメータを変化させ、効果的なインターカレーションドーピング条件を検証し、抵抗低減効果を検証した。

### 4. 研究成果

(1) 図 1 に示すように、Ni 触媒を用いた C(20nm)/Ni(50nm) 構造からの MLG 析出において、加熱温度 575 に加えて、電流を 0 から 6A と増加するに従って、MLG の結晶性を示す G/D 比 (G:

グラファイト結晶構造と D: 欠陥構造に対応するラマン散乱光の強度比)が増加し、電流印加によって MLG の結晶性が向上した。この結果では、電流によるジュール加熱の効果も含まれるため、ジュール加熱の効果を差し引いた電流のみの効果を調べるため、基板温度を同じにして、G/D 比を比較したところ、図 2 に示すように、電流を印加した場合に、同じ温度でおおよそ 2~3 倍に G/D 比が増加することがわかった。また、400°Cでも電流を印加することで、MLG が形成できることがわかった。この結果から、電流印加によるジュール加熱以外の作用で、固相析出においても MLG の結晶化が促進されると考えられる。一方、図 3 に示すように、電流印加の場合、MLG は島状に析出し、均一な膜が得られない問題が生じた。電流によって Ni や C 原子のマイグレーションが促進され、MLG の核形成や核成長に影響を与えたためと推測される。

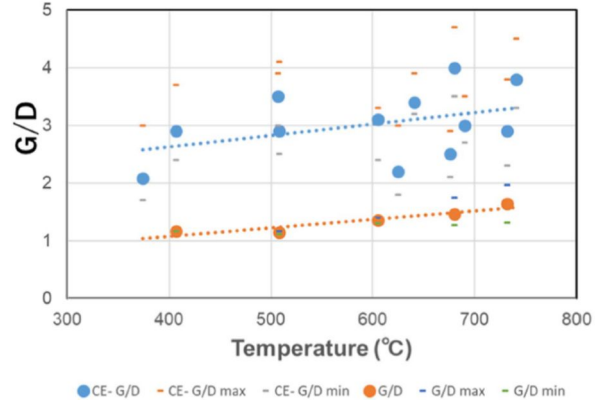
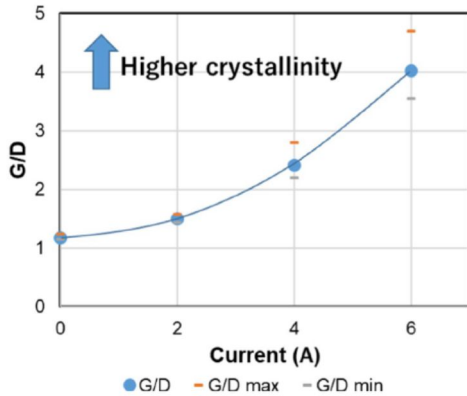


図 1 . 電流による結晶性 (G/D 比) の向上 図 2 . 同基板温度での G/D 比の電流 (6A) 有無比較

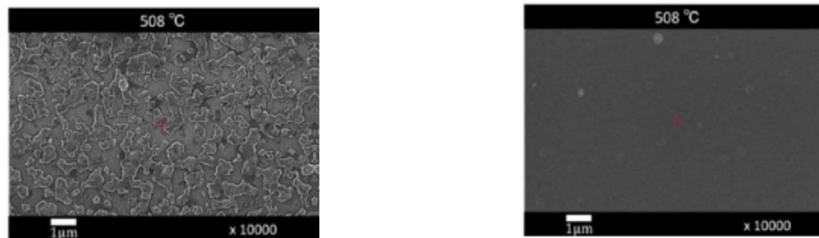


図 3 . 同基板温度での MLG 析出形態の電流有無比較 (左: 電流有、右: 電流無)

(2) 電流印加時の MLG 析出の均一性を改善するために、電流印加条件、基板温度、Ni 及び C 膜厚を変化させて、電流印加固相析出プロセスの最適化を行った。C (75nm)/Ni(50nm)で一定とし、基板温度約 450°Cで電流印加レート (昇温レート) を 0.1A/min、0.05A/min、0.03A/min と変化した結果、図 4 に示すように、表面の凹凸と G/D 比が変化し、昇温レートを遅くすることで G/D 比が改善した。

さらに表面の凹凸を減らし、より平坦な MLG 膜を得るために、図 4 で得られた G/D 比が最も高い電流印加レート条件 (0.05A/min) で、C 膜厚を変化させた。その結果、図 5 に示すように、C 膜厚 50nm において、365 °Cの基板温度で G/D 比 5.5 で最も平坦な膜が得られた。

ここには示していないが、同様に Ni 膜厚を変化させたが、図 5 に示した Ni 膜厚 50nm の時に最も高い G/D 比と平坦性が得られた。この結果は、電流印加固相析出において、プロセス条件を最適化することで、400 °C以下の低温化と、低抵抗化につながる結晶性の向上が可能であることを示している。

固相からの MLG 析出では、Ni 中に拡散した C が基板上に析出する際に、まず MLG 核が形成され、それらの核から MLG 成長することで膜が形成されると考えられる。均一で結晶性の良い MLG 膜が形成されるためには、適度な核発生密度と成長速度が重要であり、それらは C の供給速度、供給量、核発生や成長のためのエネルギーに依存すると考えられる。Ni 膜厚により C 供給速度が、C 膜厚で C 供給量が変化し、電流印加レートによって C 供給速度、供給されるエネルギーが変化すると考えられ、図 4、5 に示すような結果になったと考えられる。

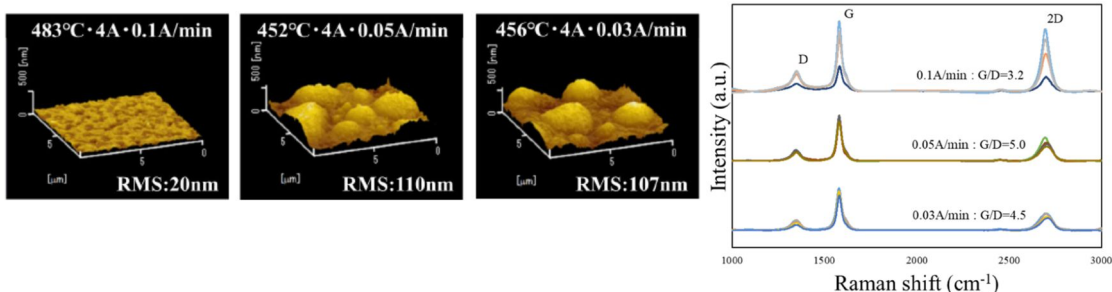


図 4 . 電流印加レートによる表面凹凸と結晶性 (G/D 比) の変化

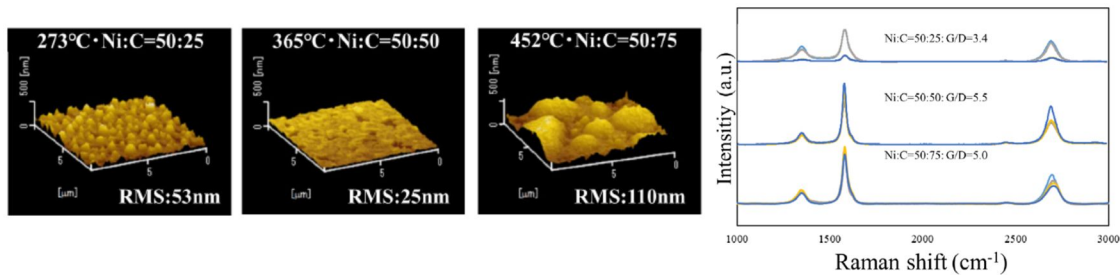


図 5. C 膜厚の最適化による表面凹凸と結晶性 (G/D 比) の改善

(3) 置換ドーピングに関しては、窒素をドーピングした Co からの固相析出 (電流印加無) において、700°C において析出した MLG 膜中に N がドーピングされた。そこで Ni 触媒に N をドーピングし、電流印加固相析出を行ったが、MLG 中への N ドーピングは確認できなかった。Ni への N ドーピングでは、副次的な効果として結晶性の改善が見られたが、均一性が劣化した。

(4) インターカレーションドーピングに関しては、結晶性の良い MLG における抵抗低減効果を調べるため、剥離 HOPG 膜 (約 10 $\mu\text{m}$ ) を用いて、MoCl<sub>5</sub> インターカレーションにおける薬品量、温度、時間によるドーピング効率と形態の変化を調べた。ドーピング効率は、ラマン分光法において、グラファイト結晶構造を示す G バンドのシフトで示され、シフト量が多いほど多くの分子がグラファイト層間に導入されたことを示し、効率が良いと判断される。図 6 は、薬品量の変化によるドーピング効率とドーピング後の表面形態で、標準とした薬品量 (STD) で、最もドーピング効率のよりステージ 1 (グラフェン層 1 層ごとに MoCl<sub>5</sub> 分子層が 1 層挿入された状態) のドーピングができたが、MLG 表面には多くの欠陥が発生した。薬品量を減らすとともにドーピング効率と欠陥が低下した。この結果は、インターカレーションでは、ドーピング効率と欠陥発生とのトレードオフがあり、プロセス条件の最適化が必要であることを示している。

そこで、薬品量、プロセス温度、プロセス時間を変化させて、良好なドーピング効率と欠陥抑制を両立する条件を調べた。ドーピング効率は温度とともに低下し、ドーピングには 225°C 以上が必要であった。さらに図 7 に示すようにプロセス時間が長いほどドーピング効率は改善したが、同時に欠陥も増え、10 分から 15 分の間が適切と考えられる。欠陥は、分子がグラファイト層間に侵入することで発生する応力が原因と考えられ、歪の大きさは MLG 膜の膜厚に依存すると考えられる。配線では膜厚が数 10nm であり、今回の 10  $\mu\text{m}$  に比較して歪は発生しにくいと考えられるが、MLG 膜の膜厚に応じて、歪の生じないインターカレーション条件を求める必要がある。

より薄い膜厚の MLG へのドーピングとして、Ni 上に高温 CVD で形成した、結晶性の異なる MLG 膜へのドーピングを検討した。その結果、図 8 に示すように、MLG 膜の結晶性が良いほど、抵抗低減効果が大きいことがわかった。このことから、低抵抗化には結晶性の改善が必要と考えられる。CVD による MLG 膜の場合、G/D 比が 20 以上の場合に効率よくインターカレーションができ、ドーピング後の MLG 膜の抵抗率として 11 $\mu\Omega\text{cm}$  程度が得られた。

今回、電流印加により 400 以下の低温で固相析出膜の結晶性が改善され、低抵抗化につながるが、G/D 比が 5.5 程度であった。今後、さらに結晶性を改善するとともに、結晶性が低い MLG 膜でも効率良くインターカレーションできる方法の検討が課題と考えられる。

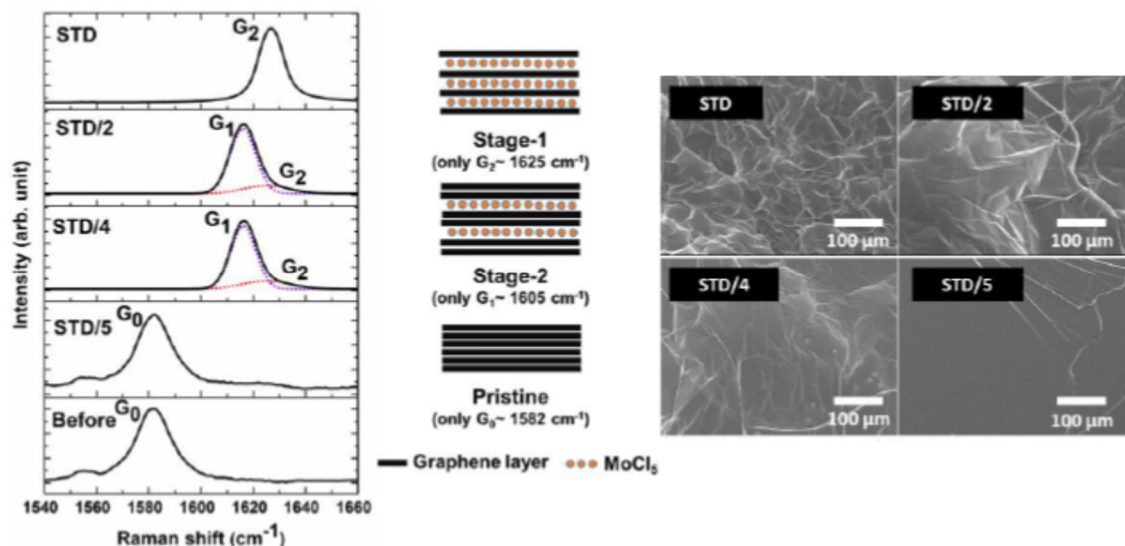


図 6. MoCl<sub>5</sub> インターカレーションの薬品量によるドーピング効率と MLG 形態の変化

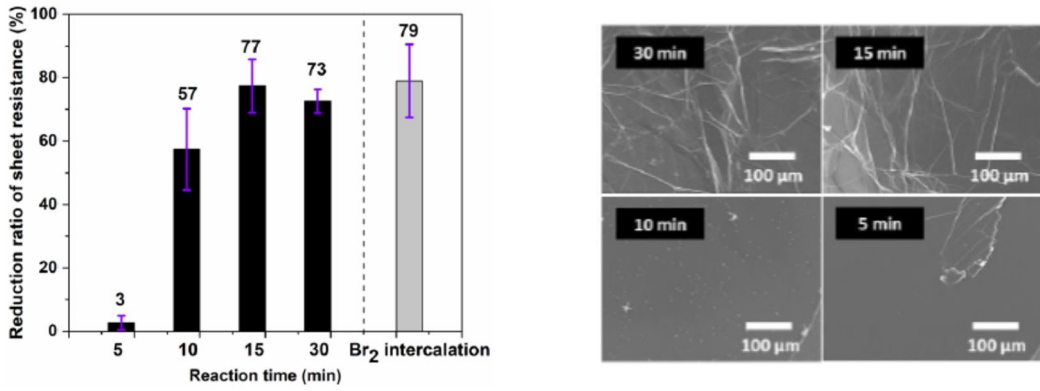


図 7. 薬品量 STD/5、温度 225°Cでのインターカレーション時間による抵抗低減率と表面形態

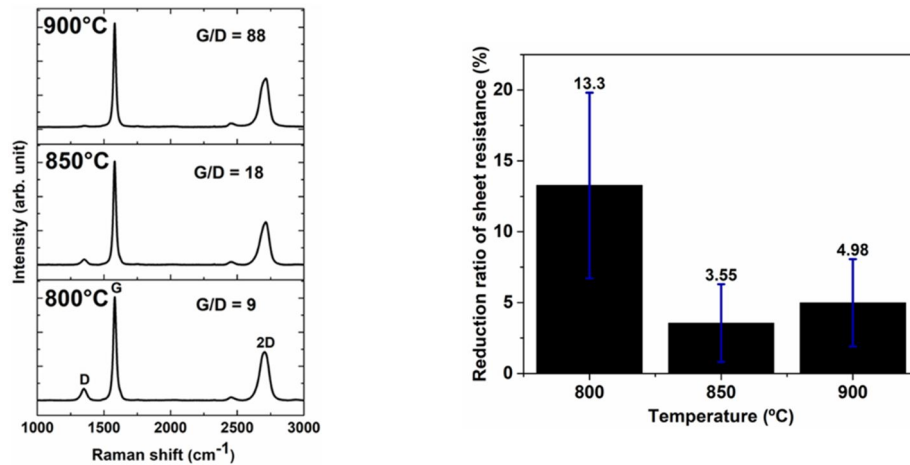


図 8. CVD-MLG/Ni への MoCl<sub>5</sub> インターカレーション：結晶性 (G/D 比) と抵抗低減効果。

<参考文献>

- Semiconductor Industry Association, International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) Interconnect (SIA, 2007) 2007 ed., p. 52.
- K.Ueno, "Advances in graphene processes for metallization and high frequency devices", Jpn. J. Appl. Phys. 62 (2022) SA0802.
- K.Ueno, H.Ichikawa, and T. Uchida, "Effect of current stress during thermal CVD of multilayer graphene on cobalt catalytic layer", Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 04EC13.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kazuyoshi Ueno	4. 巻 62
2. 論文標題 Advances in graphene processes for metallization and high frequency devices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SA0802
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac8884	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ekkaphop Ketsombun, Kazuyoshi Ueno	4. 巻 252
2. 論文標題 Optimization of MoCl5 intercalation for low-resistance and low-damage exfoliated highly oriented graphite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microelectronic Engineering	6. 最初と最後の頁 111666-1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mee.2021.111666	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuyoshi Ueno	4. 巻 E105-C, No.10
2. 論文標題 Present status and prospect of graphene interconnect applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEICE Transaction	6. 最初と最後の頁 572-577
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1587/transele.2021FUP0008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tomohiro Tamura and Kazuyoshi Ueno	4. 巻 59
2. 論文標題 Low-temperature synthesis of multilayer graphene directly on SiO2 by current-enhanced solid-phase deposition using Ni catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 066501-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab9165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ekkaphop Ketsombun, Xiangyu Wu, Inge Asselberghs, Swati Achra, Cedric Huyghebaert, Dennis Lin, Zsolt Tokei and Kazuyoshi Ueno	4. 巻 59
2. 論文標題 Reaction temperature and time dependence of MoCl <sub>5</sub> intercalation to few-layer graphene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SLLE01-1-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab7e3c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 12件)

1. 発表者名 Ryutaro Tsuchida, Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Optimization for current-enhanced solid phase deposition of multi-layer graphene with high crystallinity and uniformity
3. 学会等名 7th International Conf. Nano and Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Recent progress in graphene processes for metallization and RF applications
3. 学会等名 2022 IEEE International Interconnect Technology Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Junpei Tokida, Reno Hasumi, Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Effect of current on Ni catalyst layer used for current-enhanced CVD of multilayer graphene
3. 学会等名 2022 IEEE International Interconnect Technology Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Advances in graphene processes for metallization and high frequency devices
3. 学会等名 14th Int. Symp. Advanced Plasma Sci. and its Applications for Nitrides and Nanomaterials /15th Int.Conf. Plasma-Nano Technology & Sci. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Present status and prospect of graphene interconnect applications
3. 学会等名 2021 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Application of Advanced Semiconductor Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ekkaphop Ketsombun, Tomoki Akimoto, Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Fabrication of highly doped MLG patterns using selective CVD and MoCl <sub>5</sub> intercalation
3. 学会等名 2021 IEEE International Interconnect Technology Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土田 龍太郎、上野 和良
2. 発表標題 多層グラフェンの電流印加層交換成長における昇温速度依存性
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 土田 龍太郎、上野 和良
2. 発表標題 電流を印加した多層グラフェンの層交換成長
3. 学会等名 電気化学会2022年電気化学春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 時田 純平、上野 和良
2. 発表標題 電流印加多層グラフェンCVDのNi触媒層における電流の影響
3. 学会等名 電気化学会2022年電気化学春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山 高太、Ekkaphop Ketsombun、上野 和良
2. 発表標題 フォトリソグラフィで形成したNiパターンへの選択CVDによる高濃度ドーブMLGパターン形成
3. 学会等名 第85回半導体・集積回路技術シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 2)Ekkaphop Ketsombun, Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Efficient MoCl <sub>5</sub> intercalation doping of multilayer graphene for low-resistance and low-damage
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 泉沢 錬、小早川 祥輝、上野 和良
2. 発表標題 窒素添加ニッケル触媒を用いた電流印加固相析出法による多層グラフェン形成
3. 学会等名 第84回半導体・集積回路シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ekkaphop Ketsombun, Xiangyu Wu, Inge Asselberghs, Swati Achra, Cedric Huyghebaert, Dennis Lin, Zsolt Tokei and Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Layer number dependence of MoCl <sub>5</sub> intercalation to few-layer graphene
3. 学会等名 Advanced Metallization Conference 2019 (ADMETA2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ekkaphop Ketsombun, Kosuke Yokosawa, Xiangyu Wu, Inge Asselberghs, Swati Achra, Cedric Huyghebaert, Zsolt Tokei and Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 MoCl <sub>5</sub> intercalation for CVD graphene at low temperature using high chemical concentration
3. 学会等名 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC 2019) and the Materials for Advanced Metallization Conference (MAM 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ekkaphop Ketsombun, Xiangyu Wu, Inge Asselberghs, Swati Achra, Cedric Huyghebaert, Dennis Lin, Zsolt Tokei and Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Chemical concentration dependence of MoCl <sub>5</sub> intercalation to bilayer graphene
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (2019 北海道)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomohiro Tamura and Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Current-enhanced solid phase precipitation of multilayer graphnen directly on SiO <sub>2</sub>
3. 学会等名 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials (DIAM2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Fujishima and Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Synthesis of nintrogen-doped multilayer graphene film by solid-phase deposition using Co-N catalyst
3. 学会等名 IEEE Electron Device Technology and Manufacturing (EDTM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Yokosawa, Tomoki Akimoto, Yuri Okada, Kazuyoshi Ueno
2. 発表標題 Simultaneous doping / etching (SDE) process of multilayer graphene on Ni for low resistance metallization
3. 学会等名 IEEE Electron Device Technology and Manufacturing (EDTM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村 智洋, 上野 和良
2. 発表標題 電流印加固相析出によるSiO <sub>2</sub> 上への多層グラフェンの直接形成
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ベルギー	imec			