

INTERNATIONAL
TECHNOLOGY ROADMAP
FOR
SEMICONDUCTORS

2007 年版

新探求材料

THE ITRS IS DEVISED AND INTENDED FOR TECHNOLOGY ASSESSMENT ONLY AND IS WITHOUT REGARD TO ANY COMMERCIAL CONSIDERATIONS PERTAINING TO INDIVIDUAL PRODUCTS OR EQUIPMENT.

訳者まえがき

この文書は International Technology Roadmap for Semiconductors 2007 Edition(国際半導体技術ロードマップ 2007年版)の全訳である。

国際半導体技術ロードマップ(以下 ITRS と表記)は、米国、日本、欧州、韓国、台湾の世界5極の専門家によって編集・作成されている。日本では、半導体技術ロードマップ専門委員会(STRJ)が電子情報技術産業協会(JEITA)内に組織され、日本国内で半導体技術ロードマップについての調査活動を行うとともに、ITRS の編集・作成に貢献している。STRJ 内には 14 のワーキンググループ(WG: Working Group)、2 つのタスクフォース(設計タスクフォースと故障解析タスクフォース)、経済性検討小委員会が組織され、半導体集積回路メーカー、半導体製造装置メーカ、材料メーカ、大学、独立行政法人、コンソーシアなどから専門家が集まり、それぞれの専門分野の調査活動を行っている。

ITRS は改版を重ねるごとにページ数が増え、2007年版は英文で約 1000 ページの文書となった。このような大部の文書を原文で読み通すことは専門家でも多大な労力を要するし、専門家であっても技術分野が少し異なると ITRS を理解することは必ずしも容易でない。STRJ の専門委員がその専門分野に応じて ITRS を訳出することで、ITRS をより親しみやすいものにすることができるのではないかと考えている。

なお、ITRS 2005 年版(英語の原書)までは、ウェブ公開とともに、印刷された本としても出版していたが、2007年版以降、は印刷コストが大きくなってきたこと、ウェブ上で無料公開されている文書の出版版を本の形で有償頒布しても需要に限られることなどのため、印刷物の形での出版を断念し、ウェブ公開のみとなった。ITRS の読者の皆様にはご不便をおかけするが、ご理解願いたい。

訳文の作成は、STRJ 委員が分担してこれにあたり、JEITA の STRJ 担当事務局が全体の取りまとめを行った。訳語については、できる限り統一するように努めたが、なお、統一が取れていないところもある。また、訳者によって、文体が異なるところもある。ITRS の原文自体も多くは専門家による分担執筆であり、そもそも原文の文体も一定していないことも、ご理解いただきたい。誤訳、誤字脱字などが無いよう、細心の注意をしているが、短期間のうちに訳文を作成しているため、なお間違いが含まれていると思う。また、翻訳の過程で原文のニュアンスが変化してしまうこともある。訳文についてお気づきの点や、ITRS についてのご批判、ご意見などを事務局まで連絡いただければありがたい。

今回の訳出にあたっては、ITRS の本文の部分のみとし、ITRS 内の図や表の内部の英文は訳さないでそのまま掲載することとした。Executive Summary の冒頭の謝辞(Acknowledgments)に、ITRS の編集にかかわった方々の氏名が書かれているが、ここも訳出せず、原文のままの表記とした。原文中の略語については、できるかぎり、初出の際に、「ITRS(International Technology Roadmap for Semiconductors)」のように()内に原義を示すようにした。英文の略号をそのまま使わないで技術用語を訳出する際、原語を引用したほうが適切と考えられる場合には、「国際半導体技術ロードマップ(ITRS: International Technology Roadmap for Semiconductors、以下 ITRS と表記)」「国際半導体技術ロードマップ(International Technology Roadmap for Semiconductors)」のように和訳の後に()内に原語やそれに対応する略語を表示した。本書の巻末に用語集(Glossary)も参照されたい。原文の括弧()があつてそれを訳するために括弧を使った場合もあるが、前後の文脈の関係で判別できると思う。また訳注は「【訳者注:この部分は訳者の注釈であることを示す】」のように【】内に表記した。また[]内の部分は、訳者が原文にない言葉をおぎなつた部分であることを示している。訳文は厳密な逐語訳ではなく、日本語として読んで意味が通りやすいように意識している。ITRS のウェブ版ではハイパーリンクが埋め込まれているが、今回の日本語版ではハイパーリンクは原則として削除した。読者の皆様には不便をおかけするが、ご理解いただければ幸いである。

今回の日本語訳全体の編集は全体のページ数が膨大であるため、大変な作業となってしまいました。編集作業を担当いただいた、JEITA 内 STRJ 事務局の古川昇さん、恩田豊さん、近藤美智さん、明石理香さんに大変お世話になりました。厚くお礼申し上げます。

より多くの方に ITRS をご活用いただきたいの思いから、今回の翻訳作業を進めました。今後とも ITRS と STRJ へのご理解とご支援をよろしくお願い申し上げます。

2008年5月

訳者一同を代表して

電子情報技術産業協会(JEITA)半導体部会 半導体技術ロードマップ専門委員会(STRJ) 委員長
石内 秀美 (株式会社 東芝)

版權について

ORIGINAL (ENGLISH VERSION) COPYRIGHT © 2007 SEMICONDUCTOR INDUSTRY ASSOCIATION

All rights reserved

ITRS • 2706 Montopolis Drive • Austin, Texas 78741 • 512.356.7687 • <http://public.itrs.net>

Japanese translation by the JEITA, Japan Electronics and Information Technology Industries Association
under the license of the Semiconductor Industry Association

—引用する場合の注意—

原文(英語版)から引用する場合： 2007 ITRS page XX, Figure(Table) YY

この和訳から引用する場合： 2007 ITRS JEITA 和訳 XX 頁,図(表)YY

と明記してください。

問合せ先：

社団法人 電子情報技術産業協会

半導体技術ロードマップ専門委員会 事務局

Tel: 03-5275-7258 [mailto: roadmap@jeita.or.jp](mailto:roadmap@jeita.or.jp)

TABLE OF CONTENTS

新探究材料(ERM, Emerging Research Materials)	1
スコープ(SCOPE).....	1
困難な技術課題 (DIFFICULT CHALLENGES).....	2
イントロダクション(INTRODUCTION).....	3
可能性のあるERM応用の数々 (POTENTIAL ERM APPLICATIONS).....	4
低次元材料(LOW-DIMENSIONAL MATERIALS)	5
カーボンナノチューブ(CARBON NANOTUBES)	8
ナノワイヤの合成と特性(NANOWIRE SYNTHESIS AND PROPERTIES).....	10
ナノチューブ・ナノワイヤの触媒設計と制御(Catalyst Design and Control For Nanotubes And Nanowires) .	11
グラファイト系(Graphitic Systems)	12
高屈折率液浸用液体のためのナノ粒子(NANOPARTICLES FOR HIGH REFRACTIVE INDEX IMMERSION FLUIDS).....	13
実装応用のためのナノ構造(NANOSTRUCTURES FOR PACKAGE APPLICATIONS).....	13
機能性分子(Macromolecules)	15
リソグラフィにおける機能性分子(Macromolecules in Lithography)	15
分子デバイス(Molecular State Device Materials).....	18
低誘電率層間材料としての機能性分子(Macromolecules for Low- κ ILD)	20
パッケージ材料としての機能性分子(Macromolecules for Package Applications).....	20
誘導自己組織化(Directed Self Assembly)	22
リソグラフィにおける誘導自己組織化(Directed Self Assembly for Extending Lithographic Technologies).....	23
ランダム・パターンが有用となる応用(Applications where Random Patterns are Usable)	25
低次元ナノ材料の誘導自己組織化(Directed Self Assembly of Low Dimensional Nanomaterials).....	26
選択エッチ、洗浄、堆積(Selective Etch, Clean or Deposition).....	26
スピ材料(SPIN MATERIALS).....	27
スピン機能と材料特性.....	27
強磁性遷移金属/合金とハーフ・メタル	28
マルチフェロイクス	29
DMS材料と特性	29
複合金属酸化物 (Complex Metal Oxides)	31
電氣的性質に与える格子欠陥の影響 (Electrical Properties and Defects)	31
接合界面に与える格子欠陥の影響 (Electrical Interfaces and Defects).....	31
メモリー材料 (Materials for Memories).....	31
高誘電率材料 (High Dielectric Constant (κ) Materials)	32
強相関電子材料 (Strongly Correlated Electron State Materials, SCES)	33
界面とヘテロ界面(INTERFACES AND HETEROINTERFACES)	35
電氣的コンタクトとショットキ障壁.....	35
スピン注入もしくはスピフィルター界面.....	36
誘電体界面.....	37
パッケージ界面.....	37

表面下界面の測定.....	37
環境・安全・健康(ENVIRONMENT, SAFETY, AND HEALTH)	38
新規の材料合成法.....	38
ナノ材料.....	38
計測(Metrology)	40
ナノメータースケールでの構造/組成のイメージング(Imaging Structure and Composition at the Nanometer Scale).....	40
埋め込まれたナノ界面の評価(Embedded Nano-Interface Characterization).....	40
物性マッピング(Property Mapping).....	41
スピンおよび電気特性の同時測定(Simultaneous Spin and Electrical Properties).....	42
Nmスケールの構造における欠損および欠陥の評価(Characterization of Vacancies and Defects in Nm Scale Structures).....	42
プローブ/サンプル間相互作用のモデル構築と評価(Modeling and Analysis of Probe-Sample Interactions).....	42
低次元材料に対する計測のニーズ(Metrology Needs for Low-Dimensional Materials).....	42
ビアに対する計測のニーズ(Via Metrology Needs).....	43
自己組織化材料に対する計測のニーズ(Self Assembly Metrology Needs).....	43
複合金属酸化物に対する計測のニーズ(Complex Metal Oxide Metrology).....	43
実装分野に対する計測のニーズ(Package Needs).....	44
モデリングとシミュレーション(MODELING AND SIMULATION)	45

LIST OF FIGURES

Figure ERM1	Current State-of-the-Art of Self-assembled Shapes required by the Design Community	24
Figure ERM2	Schematics of the natural dopant wavefront: a. Macroscopic perspective and b. a 2D atomic scale perspective	26
Figure ERM3	Design Factors that Drive the Performance of Integrated Emerging Research Materials	45
Figure ERM4	Hierarchy of Models for Emerging Research Materials	47

LIST OF TABLES

Table ERM1	Emerging Research Material Technologies Difficult Challenges	2
Table ERM2	Applications of Emerging Research Materials	4
Table ERM3	Potential Applications and Challenges for Low Dimensional Materials	5
Table ERM4	Emerging Research Materials—Demonstrated and Projected Parameters	6
Table ERM5	Potential Applications and Challenges for Macromolecules	15
Table ERM6	Potential Applications and Challenges for Self Assembly	22
Table ERM7	Critical Properties of Spintronics Materials	28
Table ERM8	Potential Applications and Challenges for Complex Metal Oxides	31

新探求材料(ERM, EMERGING RESEARCH MATERIALS)

スコープ(SCOPE)

本章は、材料研究のコミュニティに対して、下記のガイドラインを提供する。すなわち ITRS にて実行可能なソリューションとして、一連のエマージング材料候補技術に関して、その考察の正当性を確認し、さらに各研究機関で準備に取り組んでもらうために、今後、目を向けるべきチャレンジングなテーマのガイドラインを示す。ITRS の他の技術ワーキンググループ(ITWG)は、将来の技術的要求を満たすには、新材料(導入)のニーズがあることを認め、低次元材料(low dimensional materials)(例えば、カーボンナノチューブ(CNTs)やナノワイヤ、グラフェン系材料、ナノ微粒子など)、巨大分子(Macromolecules)、自己組織的材料(Self-directed assembled materials、【訳者注: Directed self-assemble materials とも記述される】)、スピン機能材料(Spin materials)、複合金属酸化物(Complex metal oxides)、ヘテロ界面(Selected interfaces)などに、その可能性があることを調べてきました。本章ではこれに加えて、ERM のためのインターフェースや、測定・解析技術、モデリング・シミュレーション技術への要求についても記述している。CNT や半導体、金属ナノワイヤについては、それらのユニークな物性が故に、多くの潜在的な応用が認められているが、その一方で、それらが本当に役立つものになるには、かなりの技術的課題を乗り越えなければならないとも言われている。またそれ以外の材料の能力が分かってくるに従い、将来のロードマップに向け、さらなる応用について認識されることになるだろう。他の多くの材料は、複数の用途に利用できる可能性も持っている。例えば、複合金属酸化物などは、スピン材料と複合金属酸化物の両方の節で取上げられる。レジストのための巨大分子については、自己組織化材料としての可能性もあり、材料と応用の間に意図的なオーバーラップが存在する。

他の ERM の特性や能力が明らかにされるに従い、材料と応用の関わりは変化し、その結果は、将来のロードマップに反映されることになる。例えば、今後の改訂で、ERM の分類毎に、定量的な測定法や、その時点での技術到達レベルを示す表が次々と追加されていくことになるだろう。それらの表は、可能性のある応用ごとに、最有力な材料、技術および特性、インターフェース互換性、材料集積化の要求などが、セットとして要約されたものになるだろう。

ERM のスコープは、将来の新探求デバイス(ERD)やリソグラフィ、フロントエンドプロセス(FEP)、配線、実装とパッケージ(A&P)からのニーズをサポートするため、求められる材料特性、合成方法、測定・解析法、モデリング技術などがカバーしている。ERD メモリと ERD ロジックデバイスには、進化した MOS デバイス技術とともに、もっと革新的なデバイスも含まれている。多くの進化した ERD や革新的な ERD のいくつかには、すでに他の ITRS の章でカバーされている材料・プロセスだけで作製可能なものもある。ERM 章では、そうした材料やプロセスについては含まない。リソグラフィのための ERM には、新しい分子が含まれている。それらはレジストやインプリント、自己組織化技術を通して究極の構造パターンニング実現の可能性を示す。FEP のための ERM には、将来技術としての選択エッチング、デポジション、クリーニングをサポートする新規材料とともに、将来デバイスに要求される ERM が含まれている。配線のための ERM には、20nm 以下の低抵抗コンタクトや配線、ビア、Ultra-low-k の層間絶縁膜(ILD)のための ERM が含まれる。実装とパッケージングのための ERM には、信頼性の高い電気配線、熱配線や超高出力密度の高速キャパシタ、電氣的、熱的、機械的特性の組み合わせとして、ユニークで役に立つポリマーなどが含まれている。

本年の ERM 章は、低次元系材料(Low dimensional materials)、巨大分子(Macromolecules)、自己組織的機構(Self assembly mechanisms)と自己組織的材料(Self-assembled materials)、複合金属酸化物(Complex metal oxides)、スピン材料(Spin materials)、界面とヘテロ界面(Interfaces, and heterointerfaces) の各材料ファミリーが含まれている。これらの材料の多くは、複数の応用領域で、見積もられた要求をこなす可能性を示している。イントロダクションの章にある Table ERM2 には、これら ITWG で認められた ERM ファミリーに関して、可能性のあ

る応用についてマップで示されている。将来の改訂版では、ターゲットとなる応用機能の多様化にともない、ERM に対して、予定される要求についても含まれることになるだろう。

困難な技術課題 (DIFFICULT CHALLENGES)

現時点でのサブ 22nm 向け ERM の困難な技術課題を、まとめて Table ERM1 に示す。ERM の最も困難な課題は、おそらくは、技術導入の判断に影響を与えるため、時間内に、制御された所望の特性をもつ材料を、技術選択肢として実現しておくことだろう。それら材料の選択肢は、高密度の ERD や、リソグラフィ、ナノスケール配線の形成と動作、パッケージなどの選択肢として、潜在能力を示すものでなければならない。ナノスケールの応用に向けて材料特性の制御性を向上させるため、この課題解決には、研究コミュニティ内での共同研究や共同作業が必要となる。加速化された合成技術や測定・解析技術、モデリング技術の独創力は、狙ったターゲット材料の性能を高め、ERM 技術を実現するために必要である。改良された測定・解析法とモデリングのツールもまた、これらのエマージングナノマテリアルのロバストな合成法を進化させるためのガイドとして必要である。多くの ERM の成功は、要求された組成やモフォロジーの制御性、応用のための一連の特性、量産技術との互換性ととも、有効なナノ構造を生み出すロバストな合成法にかかっている。

高密度なデバイスや配線を実現するには、ERM は、厳密な位置に方向制御して取り付けられなければならない。また ERD や配線、パッケージ技術を発展させるための、ERM の別のクリティカルファクターとして、埋め込まれた界面特性のキャラクタライズやその制御能力がある。加工寸法がナノメートルスケールに近づくにつれ、基本的な熱力学的安定性やフラクチュエーションが、ナノマテリアルの厳密な寸法分布や優れた物性制御の加工限界を決めることになるだろう。また、研究環境の中にある新規なナノスケール材料については、ナノ材料やナノ構造の環境、安全、健康へのインパクトを階層的に状況判定するため、測定・解析法が開発され、データが蓄積されなければならない。

Table ERM1 Emerging Research Material Technologies Difficult Challenges

<i>Difficult Challenges ≤ 22 nm</i>	<i>Summary of Issues</i>
<i>Control of nanostructures and properties</i>	<p>Ability to pattern sub 20nm structures in resist or other manufacturing related patterning materials (resist, imprint, self assembled materials, etc.)</p> <p>Control of surfaces and interfaces</p> <p>Control of CNT properties, bandgap distribution and metallic fraction</p> <p>Control of stoichiometry and vacancy composition in complex metal oxides</p> <p>Control and identification of nanoscale phase segregation in spin materials</p> <p>Control of growth and heterointerface strain</p> <p>Ability to predict nanocomposite properties based on a “rule of mixtures”</p> <p>Data and models that enable quantitative structure-property correlations and a robust nanomaterials-by-design capability</p> <p>Control of interface properties (e.g., electromigration)</p>
<i>Control of self assembly of nanostructures</i>	<p>Placement of nanostructures, such as CNTs, nanowires, or quantum dots, in precise locations for devices, interconnects, and other electronically useful components</p> <p>Control of line width of self-assembled patterning materials</p> <p>Control of registration and defects in self-assembled materials</p>

<i>Characterization of nanostructure-property correlations</i>	<p>Correlation of the interface structure, electronic and spin properties at interfaces with low-dimensional materials</p> <p>Characterization of low atomic weight structures and defects (e.g., carbon nanotubes, graphitic structures, etc.)</p> <p>Characterization of spin concentration in materials</p> <p>Characterization of vacancy concentration and its effect on the properties of complex oxides</p> <p>3D molecular and nanomaterial structure property correlation</p>
<i>Characterization of properties of embedded interfaces and matrices</i>	<p>Characterization of the electrical contacts of embedded molecule(s)</p> <p>Characterization of the roles of vacancies and hydrogen at the interface of complex oxides and the relation to properties</p> <p>Characterization of transport of spin polarized electrons across interfaces</p> <p>Characterization of the structure and electrical interface states in complex oxides</p>
<i>Compatibility with CMOS processing</i>	<p>Integration for device extensibility</p> <p>Material compatibility and process temperature compatibility</p>
<i>Fundamental thermodynamic stability and fluctuations of materials and structures</i>	<p>Geometry, conformation, and interface roughness in molecular and self-assembled structures</p> <p>Device structure-related properties, such as ferromagnetic spin and defects</p> <p>Dopant location and device variability</p>

Table ERM1 のリストにあげられた困難な技術課題は、本章で取上げている ERM の進展を制限することになるだろう。十分な測定・解析技術の発達は、異なるデバイス構造や応用環境のもとでの、材料最適化や性能予測解析を可能にするのに必要になる。それゆえ、材料合成とキャラクタリゼーション、モデリングに関するコミュニティ間の共同研究の重要性は、何度言っても言い過ぎることは決してないだろう。材料の進歩には、合成条件、得られた組成やナノ構造、それらの材料の機能的特性への影響などの間にある、相互の関係を理解する必要がある。そこで、測定・解析法は、組成と構造、機能的特性間の関係を証明するのに十分な位に定量的でなければならない。さらに言えば、それはモデルの効果の確認を可能にし、要求される材料特性のデザインや最適化を加速する助けにならなければならない。ERM のモデルや可能性のある応用の開発加速するための知識ベースを確立する際、妥当なモデルへのニーズは、実験研究者と理論研究者の間の強い連携を必要とする。

イントロダクション(INTRODUCTION)

新探究デバイス、リソグラフィ、配線、実装とパッケージングなどの技術領域では、新しい材料、劇的に特性改善された材料を要求するだろう。ERM のワーキンググループでは、それらの領域での高いプライオリティの応用のために必要とされるクリティカルな材料特性を予想し、確認している。多くのこれらの新材料によって最適な特性を達成するには、新規な化学や合成技術、測定・解析技術を取り込んだ製作技術が必要になるだろう。目指す応用の中での ERM の評価や集積化の成功は、ある種のクリティカルな材料と界面の物性をセットで設計し、制御する能力に依存するだろう。従って、構造と特性の相関に関するロバストで定量的な評価をサポートするような、キャラクタリゼーションやモデリングのインフラ構築は、戦略的に優先度が高い。これらのまとまったツールは、革新的なスイッチング機構や、コンタクト形成、輸送メカニズムについてのより本質的な理解を生み出し、新しい合成方法やデバイスコンセプトを導き出すだろう。同じように、ナノチューブやナノワイヤのようなデバイスや配線のためのナノ構造材料の製作では、プロセスや構造によって出来上がりの電気的、機械的、熱的、界面的特性にもたらす影響についての進んだ理解が役に立つだろう。例えば、スピンが関係するデバイスでは、潜在的に使用可能なスピン緩和や界面でのスピン透過、スピンドコヒーレンス機構を最適にするた

4 新探求材料

め、前例が無いほどのレベルの合成制御や、材料・同位体純度、結晶構造、そしてドーパント混入が要求されるだろう。自己組織化システムでは、トップダウンリソグラフィ技術で得られる以上にサイズ制御された望ましいパターンによって、高密度デバイスや配線、パッケージアッセンブルを実証しなければならない。これらのチャレンジには、クリティカルな材料および界面特性に関する新しい計測能力が必要になるだろう。それは、原子レベルからメソスコピックレベルまで、時間的にもサイズのにも、スケールの階層を横切る測定・解析技術が必要である。さらに効果を確認するための実験に整合したモデリングとシミュレーションは、ターゲット応用におけるクリティカルな材料特性や性能を改善するため、化学的、構造的な属性を最適化するのに必要になるだろう。

可能性のある ERM 応用の数々 (POTENTIAL ERM APPLICATIONS)

一連の ERM は、広いエマージングな応用に対して、インパクトを与える可能性を示している。昨年一年間、多くの ITWG では、低次元材料(Low Dimensional Materials, LDM)や巨大分子(Macromolecules)、自己組織材料(Self-assembled materials)などを含む、各 ERM ファミリーについて、複数の可能性のある応用の機会について認めてきた。逆に、他の複合金属酸化物やスピン材料のような ERM では、潜在的なインパクトは、ERD に、より集中しているように見受けられる。そこで今年の ERM 章では【訳者注: 昨年までは ERD 章の中にあっただ】、そうした認められた応用の機会において、計画された構造および物性の制御要求について確認していく。また、十分な公表データがある分野では、候補材料性能について、現状をベンチマークする。Table ERM2 には、ERM ファミリーと、選択された ITRS の TWG 間のマトリクスを提供する。各マトリクスの要素には、本年度版に含まれている特定の ERM ファミリーに関し、ITWG が認めた可能性のある応用の機会が含まれている。

Table ERM2 Applications of Emerging Research Materials

MATERIALS	ERD MEMORY	ERD LOGIC	LITHOGRAPHY	FEP	INTERCONNECTS	ASSEMBLY AND PACKAGE
Low Dimensional Materials	Nano-mechanical Memory	Nanotube Nanowire Graphene and graphitic structures	High-index immersion liquids		Nanotubes Metal nanowires	Electrical applications Thermal applications Mechanical applications
Macromolecules	Molecular memory	Molecular devices	Resists Imprint polymers	Novel cleans Selective etches Selective depositions	Low-κ ILD	Polymer electrical and thermal/ mechanical property control
Self Assembled Materials			Sub- lithographic patterns Enhanced dimensional control	Selective etch Selective deposition Deterministic doping	Selective etch Selective deposition	High performance capacitors
Spin Materials	MRAM by spin injection	Semiconductor spin transport Ferromagnetic (FM) semiconductors FM metals Tunnel dielectrics Passivation dielectrics				
Complex Metal Oxides	1T Fe FET Fuse-anti-fuse	Multiferroics (Spin materials) Novel phase change				High performance capacitors
Interfaces and Heterointerfaces	Electrical and spin contacts and interfaces	Electrical and spin contacts and interfaces			Contacts and interfaces	

低次元材料(Low-Dimensional Materials)

低次元ナノ構造材料(LDM: Low-dimensional materials)、例えばナノチューブ、ナノワイヤ、ナノ粒子などは、将来のデバイス、内部配線、リソグラフィ、パッケージングなどの潜在的な技術課題を解決できる可能性のあるユニークな性質を有している。これらのナノ材料は、多様な新しい性質を示す。たとえば、カーボンナノチューブは高い熱伝導率とバリスティックな伝導を提供する可能性があり、半導体ナノワイヤは効果的なサラウンドゲートトランジスタの可能性が、また金属ナノワイヤは低抵抗の金属内部配線に役立つ可能性がある。金属ナノ粒子は、高い比表面積を有しており、バルク金属に比べ低温で熔融しうるが、これは将来のパッケージングの解決策のひとつになるかもしれない。加えて、半導体ナノ粒子やナノワイヤの量子閉じ込めは、LDMの寸法縮小と逆方向に光学バンドギャップを変化させることから、効果的なバンドギャップ設計を実現する可能性がある。Table ERM3 は、これら材料の適用が潜在的な課題解決になりうる潜在用途とその鍵となる研究課題を示している。

Table ERM3 Potential Applications and Challenges for Low Dimensional Materials

APPLICATION	POTENTIAL MATERIAL VALUE	KEY CHALLENGES
<i>Devices: 1D Memory and Logic Devices</i>	Nanotubes exhibit ballistic transport and potential high performance	Control of bandgap and metallic versus semiconducting Control of carrier type and concentration Electrical properties must not degrade when embedded in a dielectric Control of location and orientation Control of contact resistance
	Nanowires could enable surround gate structures and novel heterostructures	Control of location and orientation Performance exceeding patterned materials Catalyst and processing temperatures compatible with CMOS
<i>Devices: Planar CMOS</i>	Graphene and related graphitic structures have high mobility without CNTs alignment challenges	Compatibility with CMOS Edge passivation Control of dielectric interfaces
<i>Interconnects and Vias: Nanotube</i>	Nanotubes have ballistic transport, high current carrying ability, and resistance to electromigration (EM)	Ability to place CNTs in precise locations and with controlled direction Ability to grow with high density Conductivity must not degrade when embedded in a dielectric Low contact resistance
<i>Interconnects: Nanowire</i>	Single crystal smooth metal nanowires could reduce grain-boundary and sidewall scattering	Ability to grow long single-crystal high-conductivity nanowires Ability to place the nanowires in precise locations and with controlled direction
<i>Lithography: High Index Immersion Fluids</i>	High refractive index nanoparticles increase solution refractive index (>1.8)	Identifying high refractive index nanoparticles that have low absorption at 193 nm and are insoluble in the liquid Achieving low solution viscosity Low 193 nm radiation scattering Low abrasion to optics

<i>Packaging: Nanotube Chip-to-package Interconnects</i>	Nanotubes can carry high current density, have high mechanical strength and thermal conductivity Compensation for materials with dissimilar CTEs	Temperature compatibility with CMOS or package Low contact resistance High density for low resistance Low cost
<i>Packaging: Nanotubes for Thermal Heat Spreading</i>	Nanotubes have a high intrinsic thermal conductivity and high flexibility	Integrating a high density of aligned CNTs in a polymer matrix Achieving a low thermal contact resistance Functionalizing and integrating the CNTs in the polymer without degrading thermal conductivity
<i>Packaging: Nanoparticles to Modify Package Polymer Properties</i>	Nanoparticles can change polymer CTE, modulus, toughness, and reduce diffusion of impurities	Ability to integrate multiple nanoparticle types and predictably achieve all required properties (rule of mixtures) Effective functionalization to keep different nanoparticles from agglomerating Cost
<i>Packaging: Nanoparticle solders</i>	Metal nanoparticles can sinter at low temperatures and result in high conductance, high reliability solders	Integration and infrastructure

CTE—coefficient of thermal expansion 熱膨張係數

Table ERM4 Emerging Research Materials—Demonstrated and Projected Parameters

LOW DIMENSIONAL MATERIALS		Nanotubes for Vias	Nanotubes for Interconnects	Nanotubes for FET Channels	Nanowires for FET Channels	Nanowires for Interconnect	
MATERIALS AND TECHNIQUES	<i>Operating Mechanism</i>	Ballistic transport	Ballistic transport	Ballistic transport	Drift/diffusion	Drift	
	<i>Material System</i>	MWCNT or SWCNT	MWCNT or SWCNT	SWCNT	Si, Ge, or III-V compounds	Metal (especially Cu)	
	<i>Synthetic Method</i>	In situ thermal CVD Hot filament CVD Plasma CVD	Thermal CVD Hot filament CVD Plasma CVD	Thermal CVD Plasma CVD	CVD	CVD or ECD	
	<i>Critical Material Property</i>	Diameter, density, metallic	Diameter, density, metallic	Semiconducting bandgap	Diameter, doping	Resistance	
ITRS PERFORMANCE REQUIREMENTS	<i>Diameter (nm)</i>	Goal	≤ 5	≤ 5	≤ 2	3–200	M1 (14 nm half pitch)
		Demonstrated	0.4–10	0.4–10	0.4–3	<5 [g]–200 [h]	
	<i>Density or angular placement accuracy</i>	Goal	Density (≥ 0.05 MWCNT/nm ²)	Density (≥ 0.05 MWCNT/nm ²)	Density (0.5 SWCNT/nm ²)	~10 ⁻² radians (0.6 deg)	~10 ⁻³ radians (0.06 deg)
		Demonstrated	~0.01 MWCNTs/nm ² [a]	In progress	In progress		[k]
	<i>Direction /Orientation</i>	Goal	Perpendicular to the substrate	Parallel to the substrate	Controlled direction (TBD)	Controlled direction (TBD)	Parallel to the substrate
		Demonstrated	MWCNTs: Good SWCNT: Poor	MWCNTs: Fair[d] SWCNT: Poor	Controlled using SAM template or electric field	Mainly (111), Also (100 and 110) [i]	
	<i>Length (μm)</i>	Goal	0.05–0.30	M1: 1–5	≤ 1	2	M1: 1
		Demonstrated	0.06–0.52 [b]	>100	Good	Si: >20 (12 nm diameter)	Cu: ~6 [l]; 40 [m]
	<i>Doping [electrically active] (cm⁻³)</i>	Goal	Metallic	Metallic	n and p type	~10 ¹⁸ –10 ¹⁹	N/A
		Demonstrated	Mostly Metallic	Mixed	Demonstrated by Chemical Functionalization	Si ~2×10 ¹⁸ [h]	
<i>Resistivity (μΩ-cm)</i>	Goal	TBD	M1: ≤8 (for 14 nm half pitch)		5000–40,000	Cu: ≤3	
	Demonstrated				30,000 [h]	Cu(ECD): 5.7 (D=15 nm), [l]	
<i>Contact</i>	Goal	≤ 0.50 /MWCNT	≤ 0.50 /MWCNT	≤ 10 /SWCNT	<10% NW resistance	<10% NW resistance	

resistance (k Ω /LDM)	Demonstrated	10–200 /CNT[c]	10–200 /CNT		Ohmic [h]	
CMOS compatibility	Goal	T = 400°C, compatible catalyst	T=400°C, compatible catalyst		Non-Au catalyst	T < 450°C
	Demonstrated	T = 400°C Co catalyst[d]	In progress	In progress	Ti, Pt, etc. for Si Not for Ge	100°C for Cu [l]
Electro-migration (10^6 A/cm 2)	Goal	>10	>10		Bulk	Bulk
	Demonstrated	CNT: >3 [e]	None			
Maximum current density (A/cm 2)	Goal	$\geq 10^7$	$\geq 10^7$		Bulk	
	Demonstrated	$\geq 10^9$ [f]	$\geq 10^9$		I _{dsat} = 1.94mA/ μ m (pFET) I _{dsat} = 1.44mA/ μ m [j]	

MWCNT— 多層CNT SWCNT— 単層CNT SAM—self-assembled material 自己組織化材料

Each demonstrated result posted in Table ERM4 requires support from at least two published papers. “Demonstrated results” with one referenced citation warrant confirmation and should be considered as preliminary. Table ERM4 のそれぞれの実証結果は、少なくとも2つの刊行された論文による支持が必要である。ひとつの参考文献による“実証結果”は、確認が必要であり、予備的なものとするべきである。

Notes for Table ERM4:

[a] Y. Awano, “Carbon Nanotube Technologies for LSI via Interconnects”, *IEICE transactions on electronics E* 89, 1499- 1503 (2006)

[b] M. Nihei, T. Hyakushima, S. Sato, T. Nozue, M. Norimatsu, M. Mishima, T. Murkami, D. Kondo, A. Kawabata, M. Ohfuti, and Y. Awano. “Electrical Properties of Carbon Nanotube Via Interconnects Fabricated by Novel Damascene Process”, *Proc. IEEE Int. Interconnect Tech. Conf. (IEEE –IITC) 2007*, 11.2 (2007).

[c] J. Kong, E. Yenilmez, T. W. Tomblor, W. Kim, H. Dai, R. B. Laughlin, L. Liu, C. S. Jayanthi, and S.Y. Wu “Quantum Interference and ballistic Transmission in nanotube Electron Waveguides” *Phys. Rev. Lett.* 87, 106801 (2001)

[d] M. Nihei, A. Kawabata, T. Hyakushima, S. Sato, T. Nozue, D. Kondo, Hiroki Shioya, T. Iwai, M. Ohfuti, and Y. Awano., “Carbon Nanotube Via Technologies for Advanced Interconnect Integration”, *Extended Abstracts of the 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama, 2006*, 140-141 (2006).[e] M. Horibe, M. Nihei, D. Kondo, A. Kawabata, and Y. Awano, “Carbon Nanotube Growth Technologies Using Tantalum Barrier Layer for Future ULSIs with Cu/Low-k Interconnect Processes”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 5309 (2005).

[f] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, “Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1172 (2001).

[g] N. Singh, A. Agarwal, L. K. Bera, T. Y. Liow, R. Yang, S. C. Rustagi, C. H. Tung, R. Kumar, G. Q. Lo, N. Balasubramanian, and D.-L. Kwong, “High-performance fully depleted silicon nanowire (diameter \leq nm) gate-all-around CMOS devices”, *IEEE Electron Device Letters* 27, 383-6 (2006).

[h] K.-I. Seo, S. Sharma, A. A. Yasseri, D. R. Stewart, and T. I. Kamins, “Surface charge density of unpassivated and passivated metal-catalyzed silicon nanowires,” *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, G69-G72 (2006).

[i] M. Kobayashi, and T. Hiramoto, “Experimental study on quantum structure of silicon nano wire and its impact on nano wire MOSFET and single-electron transistor,” *IEDM Technical Digest* (2006), paper 6.7

[j] K. Hwan Yeo, S. D. Suk, M. Li, Y.-y. Yeoh, K. H. Cho, K.-H. Hong, S. K. Yun, M. S. Lee, N. Cho, K. Lee, D. Hwang, B. Park, D.-W. Kim, D. Park, and B.-I. Ryu “Gate-all-around (GAA) twin silicon nanowire MOSFET (TSNWFET) with 15 nm length gate and 4 nm radius nanowires,” *IEDM Technical Digest* (2006), paper 20.2.

[k] S. Jin, D. M. Whang, M. C. McAlpine, R. S. Friedman, Y. WuY, and C. M. Lieber, “Scalable interconnection and integration of nanowire devices without registration,” *Nano Lett.* 4, 915-919 (2004).

[l] A. Bid, A. Bora, and A. K. Raychaudhuri, “Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter >15 nm: Applicability of Bloch-Gruneisen theorem”, *Phys. Rev. B* 74, 035426(2006).

[m] Y. Chang, M. L. Lye, and H. C. Zeng, “Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires”, *Langmuir* 21, 3746-3748 (2005).

カーボンナノチューブ(CARBON NANOTUBES)

カーボンナノチューブは、高い熱伝導率、機械的強度、電流輸送能力等を含む多くのユニークな性質を示す。加えて、それらの長いバリスティック伝導距離は、デバイスや内部配線応用に有益である。移動度に関しては、300nm以上の長さに渡って $79000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}^1$ という値が単層ナノチューブ SWCNT(single wall CNT)²において報告されている。バリスティック輸送距離は、低温で 80nm^3 、また高温成長では $1\mu\text{m}$ 以上⁴の値が報告されている。バリスティック伝導下では、抵抗は距離に依存しない固有の量子化抵抗値となる。CNTの性質自体にまだ多くの関心と課題が存在しているが、本節では他の ITWG によってこの年に示された CNT 関連潜在用途のための研究課題を示す。CNTの電子的な応用のためには、CVD(Chemical Vapor Deposition)が、その清浄性と比較的低い成長温度から、現時点で主要な製造方法となっている。CNTは、単層ナノチューブ(SWCNT)および多層ナノチューブ(MWCNT)として形成される。

デバイス応用(DEVICE APPLICATIONS)

CNTを高性能FETに用いる上での重要課題は、半導体バンドギャップの厳密な分布制御、望みの位置・方向のナノチューブ配置、低コンタクト抵抗などを提供するプロセスにある。このデバイスに関する詳細は 2007 ITRS ERD を参照願いたい。

ナノチューブのバンドギャップ制御(Nanotube Bandgap Control)

CNTのFET関連への応用は、その高移動度とバリスティック輸送特性が駆動力となっている。⁵ SWCNTに関しては、将来のCMOS応用に用いられるためには、厳密なバンドギャップ分布を伴った成長可能性を実証することが必要である。その場バンドギャップ分布制御を実現するためには、直径とカイラリティを成長プロセス中に制御しなければならない。SWCNTの直径は、触媒設計の節で議論されているように、触媒サイズの低減により変化させることができるが、カイラリティ制御は、依然大きな合成上の課題である。最近の報告では、プラズマCVDにより成長したCNTは比較的高い比率(~90%)で半導体的性質を示す^{6,7}。しかし、このレベルのバンドギャップ分布制御は目標とされる要求には遠く及ばない。十分なバンドギャップ分布制御を伴ったCNTのその場成長を実現するために必要な触媒設計とプロセスを理解するためには、さらに相当の研究が必要である。

厳密なバンドギャップ制御を実現するための代替の方法は、ナノチューブを合成後に化学的に精製することである。合成後の分離の可能性を示すものとして、混合したナノチューブの束の中から金属的なCNTを選択的に反応させ、蒸発させる方法がある。水素とレーザー照射環境下で束に高電流を流すことによって、水素化された金属SWCNTは半導体的SWCNTに対して選択的にエッチングされる。分離方法の開発を含む重要技術課題は、化学的には同じでも構造的や電子的には異なるナノ構造を見分け、PPT純度のバンドギャップ制御を達成することである。有望な金属/半導体CNT分離技術には、誘電泳動⁸、選択的な沈殿⁹、イオン交換クロマトグラフィ¹⁰、圧縮/遠心分離^{11,12}がある。これらの方法により達成されている純度は、CMOS応用に求められるPPTに比べはるかに及ばない。よりいっそうの仕事がこれらやそれ以外の方法の効果を向上させるために求められているが、水によらない精製方法も正確な配置場所制御のために必要である。

キャリア濃度の制御(ナノチューブ“ドーピング”)(Control of Carrier Concentration (Nanotube “Doping”))

重要なデバイス課題は、配置されたp型とn型材料のキャリア濃度制御である。典型的には、半導体的CNTは成長後p型を示す傾向がある。選択的かつ制御可能なn型およびp型ドーピングに関する機構理解を進めるための研究が必要である。CNTのキャリア濃度は、 NO_2 と NH_3 ¹³に晒すことで変化させることができるが、これは、これらのガスがない状態では安定でないように思われる。トリフルオロ酢酸(TFA)で処理されたショットキー障壁CNTトランジスタは、未処理の場合に比べ優れたデバイス性能を示す。¹⁴ これらの取り組みは化学センサ応用には適しているかもしれないが、組み込まれたデバイス応用には適さない。表面修飾によるCNTの中のホール濃度制御¹⁵の可能性が大気中では安定であることが示されている。しかし、誘電体中に配置された

CNTに狙い通りにp型とn型のドーピング制御をするための指導原理が必要である。さらに、例えば成長中や成長後の化学的な置換や、界面を通しての電荷輸送などのようにキャリア型を制御するための異なる機構を探索することも必要である。

ゲート絶縁物界面(Gate Dielectric Interface)

例えば SrTiO₃ のような高誘電率絶縁物をゲート絶縁膜に採用することで高性能の CNT-FET が報告されている。¹⁶ CNT の側壁は比較的の不活性であることから、誘電体との密着性を向上させるために表面を化学的に修飾することもできる。CNT の振る舞いと動作安定性は修飾と局所的な保護膜環境の性質に影響される。SiN を保護膜に用いた CNT-FET はきわめて低い電流-電圧特性ヒステリシスを示すように思われる。¹⁷ 修飾、界面保護、絶縁物堆積に関して、研究と材料設計に関する指導原理が求められている。これについては界面とヘテロ界面の節でより詳細に議論される。

電気的な内部配線とビア応用のためのナノチューブ(NANOTUBES FOR ELECTRICAL INTERCONNECT AND VIA APPLICATIONS)

内部配線やビアとして使われるナノチューブに関しては、高電導性のナノチューブを高密度に、しかも所望の場所に配置できることを実証しなければならない。しかも、制御された向きと低抵抗のコンタクトが必要である。SWCNTとMWCNTのいずれも電気的な内部配線用の潜在候補である。SWCNTは長距離に渡ってバリスティックな電導を示す。^{18, 19} しかし、MWCNTが金属的であるのに対して、SWCNTは金属的および半導体的チューブの混合物である。

ビアとしてのCNTの潜在的な優位性のひとつは、エレクトロマイグレーションのない高電流密度耐性にある。ビア応用には、競争可能な抵抗値を達成することが重要な課題である。それには、高い充填密度の高導電性のSWCNTまたはMWCNTと良好な電气的コンタクトが必要である。MWCNTの場合、最高の密度を得るためには、直径とチューブ壁の層数のトレードオフを考慮する必要がある。SWCNTでは、金属的なチューブの割合を高くするプロセスが必要である。両方のタイプのCNTとも、エレクトロマイグレーションに耐性のある低抵抗コンタクトを形成する必要がある。これらの詳細は、界面とヘテロ界面の節でより詳細に議論される。

CNTの低抵抗性は、内部配線応用に潜在的な優位性を提供するかもしれない。この低抵抗性は、CNTのバリスティック伝導、高電流輸送能力、そして潜在的なエレクトロマイグレーション耐性によっている。SWCNTは量子制限コンタクト抵抗を示す。従って、内部配線章で記述されているように、望ましい実効的な抵抗値を得るためには、そのバリスティック伝導長が十分である必要がある。

制御された位置への配向成長(GROWTH IN CONTROLLED LOCATIONS WITH ALIGNMENT)

デバイスあるいは内部配線いずれに用いる場合も、CNTは正確な場所に成長でき、要求される方向に揃っている必要がある。内部配線の距離は例えば 1 μ m と比較的長いことから、この応用では個別デバイスに比べて配向への要求はより厳しい。求める場所でのナノチューブ成長²⁰は進歩しているものの、方向を揃えることはまだ挑戦段階である。最近の結果は、CNTを電界中や結晶方位に沿って成長させることで、概略の向きを揃えられることを示唆している。^{21, 22} しかし、このコンセプトを実用的な製造に用いるのはまだ難しい。

要求される配向と性能を備えつつCNTを所望の位置に合成する方法をもっと開発すべきである。成長後の組み立てによる可能性も、自己組織化の節で議論されるように、探索されるべきである。しかしながら、これらのアプローチは、要求される位置制御や配向の精度を欠いている。

コンタクト形成(オーミックとショットキー障壁)(CONTACT FORMATION (OHMIC AND SCHOTTKY BARRIERS))

デバイスと内部配線応用における重要課題のひとつは、CNTと金属電極の間に信頼できる低抵抗のコンタクトを形成することである。デバイス応用では、再現性のあるショットキー障壁が必要である。低コンタクト抵抗は、

低抵抗の炭化物層や低いショットキー障壁を形成する金属を選択することによって達成される。これらは、界面の節でもっと詳細に議論される。MWCNT の例では、電極と多層の内壁との間の良い電氣的コンタクトを形成することが重要である。CNTビアでは、CNTをその軸に対して垂直にCMP(chemical mechanical polishing)によってカットし、電極を全層に対して形成することが提案されている。それにより、外層だけでなく、内部の層も同様に活用することができる。²³ より詳細は界面の節を参照いただきたい。

ナノワイヤの合成と特性(NANOWIRE SYNTHESIS AND PROPERTIES)

デバイス応用へ向けた半導体ナノワイヤ(SEMICONDUCTOR NANOWIRES FOR DEVICES)

サラウンドゲート構造や新しいヘテロ構造により半導体ナノワイヤは新しいデバイス機能をもたらす可能性がある。ナノワイヤの最も重要なチャレンジは1)ナノワイヤを特定の位置に成長させたり、成長後に所望の場所に所望の方向でナノワイヤを配置すること、2)パターン形成した材料を上回る特性を持つこと、そして3)CMOS と整合性のある触媒を用いることである。いくつかの手法では、あらかじめ定められた位置にナノワイヤを成長し制御された結晶方位を持つことができる。しかしながら、所望の方向にナノワイヤを成長させることはいまだ困難である (Emerging Research Devices の章を参照のこと)。

触媒を利用した CVD 法では、さまざまな半導体材料、すなわち Si^{24, 25}、Ge^{26, 27, 28}、また InP、InAs^{29, 30, 31, 32}、ZnO³³といった化合物半導体の単結晶ナノワイヤを成長させることができる。金属触媒のナノパーティクルは、気相のプリカーサーの分解を促進し、通常ではプリカーサーが分解しない温度でナノワイヤを形成することを可能とする。直径の大きなナノワイヤはしばしば<111>方向に成長するため、結晶方向制御にしばしば利用される。ところが、直径の小さなナノワイヤは異なる結晶方位に成長する可能性があり^{34, 35, 36}、一貫した制御は通常に行われてはいない。側面成長 (sidewall growth) は成長条件や化学的なパッシベーションによって抑制することができるのだが、側面成長を促す要因やパッシベーションについて理解するためにはより多くの研究が求められている。ナノワイヤとナノワイヤの成長が行われる基板との接触領域は限られているため、ナノワイヤは格子パラメータの異なる基板上でも成長することが可能である。また、成長方向に対して角度を有する欠陥は側面によって終端されるために、それらはあまり重要ではない。

カーボンナノチューブと同様に、ナノワイヤは使用される場所で成長できるし、成長後に配置することもできる。ナノインプリントのリソグラフィを使ったり電場を利用したりする先進的なテクニックは触媒ナノパーティクルを配置することに利用することが可能で、結果としてナノワイヤが成長する場所を決めることができる。触媒ナノパーティクルを所望の場所に形成することで、ナノワイヤを配置でき、ナノワイヤの場所と末端を正確に知ることができる。

直径の大きなナノワイヤ(たとえば 8nm 以上の Si ナノワイヤ)の電気特性はバルク材料とほとんど同様に見える。しかしながら、他の方法で作られたナノ構造と同様に表面散乱は減少する可能性がある。きわめて細いナノワイヤ(例えば 6nm 以下の Si ナノワイヤ)の電子構造は量子閉じ込め効果によって変調され、実効的なバンドギャップが増えている³⁷。

ドーパント原子は成長中に導入することもできるし、成長後に導入することもできる。ところが、ドーピングのメカニズムは材料やドーパントの導入手法によって異なる可能性がある。ドーパント原子は触媒のナノパーティクルを通して導入することができるかもしれないし、またそれが望まれている³⁸。あるいは成長後に側面を介して拡散するかもしれない。シリコンナノワイヤの予備的な実験ではバルクシリコンの界面準位を制御する方法は、ナノワイヤにも適用できることを示している、ただし様々な結晶面がナノワイヤ表面で露出しているなど複雑化する要因はある。例えば、熱酸化により形成されたシリコン酸化膜はシリコンナノワイヤの界面準位を低減する³⁹。低温のナノワイヤ素子を形成するために、ゲルマニウムがしばしば ALD(atomic layer deposition)法と一緒に利用され、高誘電率のゲート絶縁膜を不安定なゲルマニウム酸化膜を除去した後に in-situ で堆積している⁴⁰。

ナノワイヤの界面とコンタクトは電氣的な応用ではきわめて重要であり、界面とヘテロ構造の節で再び議論される。

ヘテロ構造を有するナノワイヤ(Nanowire Heterostructures)

軸方向にヘテロ構造を有するナノワイヤ(Axial nanowire heterostructures)は、同じ触媒を使える場合には、連続的に異なる半導体材料を堆積することによって形成できる^{41, 42}。ある半導体から別の半導体への遷移領域は、好ましい半導体の組み合わせに制限を与える要因になるかもしれない⁴³。なぜなら、高温のため、あるいは溶融した触媒によって、先に堆積した半導体の原料が触媒ナノパーティクルからなかなか除去されないため、界面の組成勾配(interface grading)が起こっている可能性があるからである。また別の場合には、原料の分圧が低く、ナノパーティクルから元素原子が素早く脱離し、急峻なヘテロ界面が形成できる。

異なる半導体による軸方向のセグメントを形成することに加えて、“core-shell”ヘテロ構造のナノワイヤを形成することもできる⁴⁴。このようなヘテロ構造では、最初のナノワイヤが金属触媒を利用したCVDで成長される。その後、成長条件を変えて、異なる半導体が触媒を利用しないCVDによって最初の半導体ナノワイヤの側面に成長され、“core-shell”構造が形成される。例えば、ゲルマニウムナノワイヤにシリコンのシェルを形成し⁴⁴、価電子帯のオフセットを利用して正孔を界面から離れた領域に閉じこめることができる。

金属ナノワイヤ(METAL NANOWIRES)

もし、単結晶のなめらかな表面を持つナノワイヤ金属を成長することができれば、結晶粒の境界に起因する抵抗率の上昇や、側面のラフネスによる散乱と関連する多くの問題、これらは銅配線の抵抗率に関して配線の章(Interconnect chapter)で図示されている、を解決できる可能性がある。金属ナノワイヤは、ポーラス Al₂O₃ やポリカーボネート(polycarbonate)⁴⁵といったナノワイヤの所望の直径の小孔(pores)を含むテンプレート中に典型的に堆積される。ナノワイヤは、溶液中の反応によってもテンプレートを使わずに形成することができる⁴⁶。様々な低抵抗金属、例えば金、銀、銅、のナノワイヤが形成されているが、抵抗率に関するデータはほとんど示されていない。3-6mW-cm といった抵抗率が、直径 15-50nm かつテンプレートを用いた電着(electrodeposition)によって形成された銅ナノワイヤが報告されている。この値は、通常の銅配線の抵抗率に関して配線の章の配線銅の抵抗率に関する表の値と一致している。自己整合法(self-assembly method)は表面のなめらかな nanowire 作ることが可能で、表面散乱を低減する。水素によるパッシベーション(hydrogen passivation)は表面散乱を低減し、抵抗率の直径依存性を減らすことができる可能性がある⁴⁷。多結晶ナノワイヤでは、水素によるパッシベーションは結晶粒界に起因する散乱をも減らす可能性がある。

ナノワイヤ堆積後の配列手法(NANOWIRE POST-GROWTH ASSEMBLY TECHNIQUES)

ナノワイヤの成長と配置を in situ で行うか ex situ で行うかどちらが良いかはまだコンセンサスが取れていない。原理的には、ナノワイヤを成長し配置することは、ナノワイヤの堆積と成長条件に大きな幅をもたらす。この方法の最も重大なチャレンジは、それぞれのナノワイヤを基板上で精密に要望に沿うように配置しつなげることである、しかも所望の方向である。ナノワイヤの懸濁液(suspension)を基板上に流すことでナノチューブやナノワイヤを基板上に堆積することができるが、場所や方向はランダムになる。チャネルなどの 3 次元構造や外部電場はある種の一次元配列を生み、ナノワイヤの配置も制御できる。より詳しい情報は、ナノマテリアス節の自己整合のトピックで述べられている。

ナノチューブ・ナノワイヤの触媒設計と制御(CATALYST DESIGN AND CONTROL FOR NANOTUBES AND NANOWIRES)

ナノチューブとナノワイヤの合成は大抵のところ触媒プロセスに依存する。従って、触媒の設計はこれらの潜

在的に有用な低次元材料を制御よく合成するために必要となる課題である。SWCNT の典型的な触媒は Fe、Co、Ni 単体あるいはそれらを様々な組成で混合した合金である。MWCNT を合成する際に用いられる触媒も同様な元素か、あるいは Pt の様な高融点金属である。ナノワイヤは多様な触媒で合成される。よく用いられる触媒である Au は Si バンドギャップの中心付近に深い準位を形成する事が知られており、ナノワイヤ自身や近傍のデバイスへの汚染として相当な関心が上っている。他の金属、例えば Ti、Pt、Pd、Ni、Ga なども Si ナノワイヤの成長を促進するが、やはり CMOS プロセスとの互換性を確保する必要がある。Ge ナノワイヤ成長ではさらに限られており、もっぱら Au が用いられている。

ナノチューブ^{48, 49, 50}とナノワイヤの直径は触媒の直径とおおよそ相関している。触媒ナノ粒子の組成・モホロジーや合成プロセスが、どの様にナノチューブ・ナノワイヤの位置、方向、構造、電気特性、性能と相関するか理解することは重要である。しかしながらこれらの相関関係は十分に理解されているとはいえない。制御された寸法、方向、位置決め、カイラリティ、電気特性をもたらすロバストな触媒設計や合成プロセスを可能とする指導原理が必要である。

触媒ナノ粒子は溶液法か気相法によって前もって形成し、ナノワイヤを形成する表面に分散できる。気相法によりナノワイヤ成長に先立って in-situ に基板表面へのナノ粒子形成、サイズ選別、位置決めを実現できる。また、溶液法は直径分布の狭いナノ粒子が得やすい。これ以外にも、やや直径分布が広がるものの、基板上に蒸着した触媒材料を表面張力や熱の作用によって二次凝集させてナノ粒子を作ることができる。いずれの方法によっても全く同一のナノ構造を持つ触媒粒子を作れる保証はない。電気化学的な手法やブロック重合体を用いた手法によってもナノ粒子の形成・配置が試みられている。これに関しては自己組織化の節でより詳しく議論する。

グラファイト系 (GRAPHITIC SYSTEMS)

グラフェン (graphene) などのグラファイト材料は高移動度プレーナデバイスを作製するために CNT が直面している集積化の課題の多くを回避する可能性を持っている [新探究デバイス (Emerging Research Device) の章を参考]。鍵となる課題は、共存可能とする CMOS 互換プロセスの同定、端・界面の保護制御、デバイスに適した形状を有する構造形成などである。グラフェン⁵¹は1次元系であるCNTに対し新しく相補的な応用を与える。グラフェンは二極性の電気伝導⁵²、約 $2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ に達する電荷移動度、約 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ の欠陥密度⁵³などの特性を示すため非常なる興味を持たれている。この移動度はスモールギャップ半導体である InSb で報告されている値よりも良く、また実質的に温度にも依存しないことから、サブミクロンスケールでの室温でのバリスティック伝導の可能性を開く。現在、グラフェン膜は SiC 表面のシリコン昇華、化学気相成長、基板への物理的転写によって作製されている。

SiC 上のグラフェンは通常のプレーナ露光技術によるパターン化とエッチングが可能であり、最高の伝導特性が報告されているが⁵⁴、1200–1400°C というプロセス温度は CMOS プロセスとは整合しない。ニッケル基板上⁵⁵の CVD 成長によりプレーナグラフェン層が形成されるが、それらは二十層以上の厚みとなる⁵⁶。絶縁性基板、典型的には SiO₂、の上に小さなグラフェンフィルムを物理的に転写する事によって単層のグラフェンフィルムを得ることができるが⁵⁷、複数回の微細劈開手順を要する複雑な工程である。今のところ、グラフェンフィルムを物理的に転写する方法が最も信頼性よく単層のグラフェンフィルムを形成し電子デバイス形成まで持っていける方法であるが、そのプロセスはとて厄介である。

ナリボンのバンドギャップはリボンの幅に逆比例的に変化するので、寸法制御が必要ではあるがパターンニングにより幅方向の量子サイズ効果によるバンドギャップ開口など電子状態を制御できる。言い加えると、グラフェンリボンの端に存在する電子状態はグラフェンの電気特性にかなり影響を与える^{58, 59}。グラフェンの性質を制御する要因を根本から理解する事が必要である。

ナノチューブと対照的に、グラフェンのプレーナ構造は被覆された基板からの影響をより強く示し、基板の蓄積電荷に対して敏感性を示すと予想されている⁵⁸。高誘電率を示す絶縁膜をグラフェンに積層する試みはま

だ始まったばかりで⁵⁹、さらなる研究が必要である。

高屈折率液浸用液体のためのナノ粒子(NANOPARTICLES FOR HIGH REFRACTIVE INDEX IMMERSION FLUIDS)

リソグラフィ技術は波長 193 nm に適用する高屈折率 $n_D > 1.8$ でかつ低吸収、低粘性を有する液浸用液体を探索している。この液体はまた非腐食性でレジストやレンズに対し最高の濡れ性を有する必要がある。しかしながら、適当な候補がまだ同定されていない。

透明で非常に高い屈折率を有するナノ粒子の分散液⁶⁰は、液体の屈折率を向上させる可能性を持つひとつのアプローチである。ナノ粒子液体が適用可能となるためには分散液の屈折率が 1.8 を越えなければならない。また、波長 193 nm において散乱や吸収が増加してはならず、適度な粘性を持ち、光学系やレジストに対して研磨性があるてはならない。これらの要求を満たす超高屈折率ナノ粒子とそれに適合する液体の研究開発が必要である。

実装応用のためのナノ構造(NANOSTRUCTURES FOR PACKAGE APPLICATIONS)

将来の実装応用では低電気抵抗、高信頼性、チップ・パッケージ間インターコネクト、改善された熱管理を提供する新材料や、より改善された機械特性を有する実装用高分子材料が求められている。より低抵抗性、低誘電性、高エレクトロマイグレーション耐性、チップ上での低機械ストレス性を持つチップ・パッケージ間電気接続を材料により解決する可能性が求められている。効果的に熱を除去するためには新材料および強化したコンタクトに対して高熱伝導性、例えば $> 400 \text{ W/m-K}$ 、と低熱コンタクト抵抗が要求される。加えて、実装用高分子材料、ナノ粒子、添加剤には ITRS で将来の実装技術で要求されている十分な剛性、低膨張率、低弾性率を満たす必要がある。ナノ粒子のある種類はこれらの要求を満たす可能性を持っているが、これらの低次元材料が潜在的な解となるためには多くの材料とそのインテグレーションの課題を解決していく必要がある。

チップ・パッケージ間電氣的接続(CHIP-TO-PACKAGE ELECTRICAL INTERCONNECTS)

カーボンナノチューブやナノ溶ダ合金などの低次元材料はエレクトロマイグレーションに強いチップ接続を可能とするかもしれない。しかしながら、これらの材料による実装技術が実装プロセスと整合し要求される電気抵抗を提供するために鍵となる課題は界面におけるエレクトロマイグレーションを含む信頼性と実装コストであろう。エレクトロマイグレーションの大きさはキャリア材料と電流密度の関数であり、将来の世代の実装技術では大きくなっていく傾向にある。チップ・パッケージ間の接続に使われる溶ダのエレクトロマイグレーション⁶¹は 10^4 A/cm^2 以上で起きる。同様に、銅では 10^6 A/cm^2 以上の電流密度でエレクトロマイグレーションが生じる。カーボンナノチューブと新しい低融点ナノ溶ダは高いエレクトロマイグレーションを提供するかもしれない。

SWCNT または MWCNT インターコネクトに対する重要な課題は制御されたコンタクト抵抗、正確なナノチューブおよびバンドルの配置、低温成長法、機械的・熱的性能、実装信頼性である。ナノチューブ成長温度を $< 250^\circ\text{C}$ にするのは課題となっている。ナノチューブは電流密度が 10^7 A/cm^2 ⁶² を越えても安定である事が報告されているが、それらが高集積され高信頼性低抵抗性・低誘電性コンタクトとしてインテグレートできるかどうかはまだ示されていない。結論をいえば、研究開発課題がかなり残っているが、ナノチューブは高電流密度パッケージ・インターコネクト応用への可能性を有している。

多くの金属ナノ粒子、例えば Cu, Sn, In, Bi, Ga, Au, は粒子サイズが小さくなるにつれて融点が低くなる⁶³。この振舞いは体積に対する表面の比率が高くなり表面エネルギーの重要性が高まる事による。例えば、直径が 5 ナノメートルの金ナノ粒子は $< 150^\circ\text{C}$ で融解する事が観察されている⁶⁴。これらの低融点金属ナノ粒子は低温インターコネクトとパッケージ実装に有効で、比較的柔らかくコンプライアントなインターコネクト、コンタクトとして使えるかもしれない。しかし、これらの電流許容性、エレクトロマイグレーション耐性、スケールビリティはまだ理解されていない。

熱インターフェイス材料(THERMAL INTERFACE MATERIALS)

ナノチューブは本来的に高い熱伝導率を持つ⁶⁵ため、熱インターフェイス材料としての潜在的な候補となっている。この応用が有効と見なされるために必要な鍵となる課題は、熱源と熱浴との間の直接的な熱経路を提供するために必要な低熱コンタクト・インターフェイス抵抗と高密度カーボンナノチューブの実現である。熱抵抗の基本的な振舞いの理解や文献で報告されている新しい理論的な仮定⁶⁶の証明をするために多くの研究開発が必要である。熱伝導特性を劣化させることなくポリマーマトリックス中に高密度でカーボンナノチューブを分散させるため必要なマクロ分子や自己組織化技術が求められている。これとは別に、配列したカーボンナノチューブが加圧によって低熱コンタクト抵抗を示すことが最近の実験として報告されている⁶⁷。

パッケージ高分子特性(PACKAGE POLYMER PROPERTIES)

パッケージ高分子は<16 ppm/K の熱膨張計数(coefficient of thermal expansion; CTE)、制御された機械的弾性、高い剛性、低い吸湿性が要求される。いくつかのナノ粒子はその様な低熱膨張計数の実現、改善された機械的剛性、低減された分子拡散を示す^{68, 69}。残念ながらそれらのフィラーは複合体の弾性を大きくしポリマーの柔軟性を低下させてしまう。弾性、熱膨張計数、剛性などいくつかの複合材料における特性はあるナノ粒子のポリマーへの配合により改善の程度は大きく変わる。鍵となる課題は複数のナノ粒子をポリマーに配合し全ての要求特性を満たすための指導原理の創出である。

ナノ粒子とマトリックスとの界面を設計・修飾し、ポリマーマトリックス⁷⁰に所要のナノ粒子を分散し、ナノ複合体の適当な「混合法則」を確立する指導原理を創出するために多くの研究開発が必要である。ナノ粒子とマトリックスとの界面はナノ複合体の特性を制御するので、特定の特性組み合わせ持つ複合体を得るためのナノ粒子・マトリックス界面の設計を最適化するための新しい適切な化学が必要である。最後に、経験的な「混合法則」は限られたナノ複合材料だけに適用されるが、最適化された特定の特性を有するナノ材料を設計できる、広範囲に適用できるナノ複合体「混合法則」が必要である。

機能性分子(MACROMOLECULES)

ポリマのような通常の「機能性分子」は、半導体産業において、重要な領域に広く応用されている。これに加えて機能デバイス、分子ガラス、 dendritic のような新しい分子による新規分子アーキテクチャは探求材料の技術課題に解を与える可能性がある。たとえば新機能を持つ機能性分子の開発は、将来のリソグラフィ、デバイス、超低誘電率(κ)層間絶縁体、パッケージ応用などに不可欠である。新しい機能性分子技術や機能性分子アーキテクチャは ITRS の問題に対し解決策を与える可能性がある一方で、実用化のためには多くの課題が残されている。すべての明確に意識された応用のなかでの最大の問題点は、機能性分子の構造と、複雑な状況の中で発揮される材料機能との間の相関を明らかにできるモデルの構築である。表 ERM 5 は機能性分子の応用、有用性、問題点をまとめたものである。

Table ERM5 Potential Applications and Challenges for Macromolecules

APPLICATION	POTENTIAL VALUE	KEY CHALLENGES
Resist	Extend lithography	Ability to simultaneously achieve (resolution, sensitivity and line edge roughness) Compatibility with immersion fluids
High refractive index immersion fluids	Extend 193nm immersion lithography	Refractive index of >1.8 Low absorption at 193 nm
Imprint lithography	New lithography technique	Low viscosity Fast expose and cure Dimensional stability
Molecular Devices	High density beyond CMOS Device	Low contact barrier for transport Repeatability of switching mechanisms
Low- κ ILD	Enable high speed electrical interconnects	High mechanical strength Low water absorption Low process integration complexity
Selective Etch and Cleans	Improved process stability	Identifying a material that can attach to a specific material, protect against etch or cleans, and then be easily removed
Package Polymer Adhesion	Improved package reliability	Low viscosity in application Increased adhesion to heterogeneous materials including Cu, silica, etc. after cure
Package polymer properties	Improved mechanical properties, reduced moisture absorption	Controlled CTE, modulus and toughness Low electrical loss Low moisture absorption and transport
Nanomaterial Functionalization	Reliable integration of nanomaterials	Good nanomaterial to polymer adhesion No degradation of nanomaterial properties (e.g., thermal conductivity)

リソグラフィにおける機能性分子(MACROMOLECULES IN LITHOGRAPHY)

レジストに対する最大の技術課題は、パターンニング・プロセス中に必要とされる解像度、速度、ライン・エッ

ジ・ラフネス、安定性を同時に達成することである。リソグラフィの章で強調されるように、ますます小さな形状をパターンする能力を持つレジストが、193 nm、193 nm 液浸、EUV、インプリント技術のいずれによるものにして、将来の技術世代に対して必要とされる。また、高い反射率液体が、液浸リソグラフィを拡張するために必要とされる。新しい機能性分子アーキテクチャとデザインは、レジストのパターン・サイズと特性の制御性の改善に対する潜在能力を示す。必要とされるすべての特性を同時に満足する材料作製法を可能にする分子構造と機能性能の間の相関を発現させることが重要である。

今日のリソグラフィ環境の活力は、化学と機能材料に焦点を置く継続的研究を必要とする。考慮下にある将来のリソグラフィ・オプションの幅広い組み合わせがあり、戦略的なパターンニング材料研究は、液浸、レジスト、インプリント材料のような共通テーマに沿って、組織的に行うことが当然のことである。本節は、いくつかの重要な問題点を強調し、将来のパターンニングに関連した材料に対する研究の道筋を議論する。

液浸リソグラフィに対する機能性分子(MACROMOLECULES FOR IMMERSION LITHOGRAPHY)

リソグラフィの章は、材料とプロセスの創意豊かな結合による水ベースの 193 nm の液浸リソグラフィの拡張に対しての多大な努力に言及する。193 nm フォトレジストと水の相互作用は、液浸特有の欠陥を引き起こす⁷¹。最初の液浸レジスト・プロセスは、レジスト成分の濾過からツールを保護するためと欠陥減少のために、機能フッ素樹脂の上塗を用いた⁷²。上塗はある程度は障壁として作用するものの、水はレジストに浸透する：しかしながら、抽出される光酸発生剤の量は大幅に減少される。最近の注目は二つの領域に置かれた：1) 液浸リソグラフィでのレジスト表面の改善の必要性⁷³、2) 上塗を必要としない簡易プロセス、である。改善された表面と簡易化されたプロセスは、193 nm レジスト表面に制御疎水性を与えるような表面活性レジスト添加物類の開発により達成されてきた⁷⁴。水液浸リソグラフィへの究極の拡張は、ダブル・パターンング応用における液浸レジスト材料とより複雑なプロセスなどである。

高反射率液浸液体とレジスト(HIGHER INDEX IMMERSION FLUIDS AND RESISTS)

液浸リソグラフィの解像度を上げるための一つの手法は、高い反射率を持つ液体とレジストの導入によるものである。この要求への詳細な記述は、リソグラフィの章に委ねる。いくつかの脂環式有機化合物は、193 nm において約 1.64 の反射率と許容範囲の透明度を持つ"第二世代"の液体として有望である⁷⁵。一方で、1.85 以上の反射率を持つレジストは、依然として探索中である。アクリル酸ポリマへの硫黄の一定量の混入はレジストの反射率を増大させるが⁷⁶、レジストの光学密度とイメージング性能は保持されない。一つの材料で、透明度、高反射率、イメージング性能を備えることが、達成されるべき重要技術課題である。硫黄置換ポリマも非常に高い吸収度を持つ。

液浸を越える技術 (Beyond Immersion EUV)

EUV リソグラフィは、リソグラフィの章で議論されるように、193 nm 波長を越えてリソグラフィを拡張するための主要候補である。現在の EUV 源の比較的低い出力は、この波長に対して速くて高解像度な、低いライン・エッジ・ラフネス(line edge roughness; LER)を示すレジストを必要とする。化学増幅レジストにおいて、速さを促進するような化学的性質の変化は、解像度と LER を劣化する傾向を示し、解像度を改善するための化学的性質の変化は、速さとおそらく LER を減少させる傾向を示す。速さと解像度と LER のこの三角関係は、上手に対処されなければならない競合する要因を認識させる⁷⁷。分子ガラス・レジストへの最近の焦点は、ポリマ・アーキテクチャの LER への役割を理解する方向に向かっている。低活性化エネルギー・レジスト・デザインと分子ガラスの融合は⁷⁸、非ポリマ機能性分子から低温バーク・レジストを産み出した⁷⁹。最近のモデリングは、古典的なフォトレジストと化学増幅フォトレジストに対して、フォトレジスト・ポリマの分子量が減少すると LER が減少することを予言している。フォトレジスト・ポリマの回転半径(radius of gyration; RG)も LER に直接相関があり⁸⁰、小さな RG は小さな LER を生じるように見える。最近の研究は、ポリマ系に比して、ある種の分子ガラス・レジストは、酸拡散を抑制する小さなポケット中での自由体積の分布のため、常に低い LER を持つだろうことを示している⁸⁰。この

理論的研究を基に、ポリカルボシクルを基にした新種の分子レジストが調査されている⁸¹。

単一成分/ピクセル化レジスト材料(SINGLE COMPONENT/PIXELATED RESIST MATERIALS)

ピクセル化レジストの基本概念は、各分子が、光子を吸収し、溶解性を変え、局所的に"感光"される完全な機能性を持つことである。発生された光酸がレジストに拡散し、触媒的に他の分子の溶解性を変える慣用的なレジストと異なる。重合体の脱ハロゲン化に基づく単一成分レジストが開発され、電子線リソグラフィ応用に対して調べられた⁸²。このレジストは $25 \mu\text{Ccm}^{-2}$ の穏当なレジスト感度を示し、50 nm の孤立線を分離する。光酸生成(photoacid generated; PAG)-接合されたレジストは 75 nm のライン・アンド・スペース(line and space; L/S)のパターンに対して 3.5 nm の LER を実証し、55 nm 線と 25 nm 間隔を分離する⁸³。単一成分レジストの自然な拡張は、光酸生成[photo acid generator; PAG]基が結びついた分子ガラス(molecular glass; MG)レジストの開発である⁸⁴。この一群の材料は、EUV 露光の間、すばらしい感度、例えば $\sim 4 \text{ mJcm}^{-2}$ と、50 nm 線に対して 3.96 nm の LER を示し、慣用的なレジストに比して改善されたエッチ耐性を示す。t-BOC 保護フェニール基を持つスルフォニウム環の修飾も、無置換トリフェニールスルフォニウム塩に比してガス放出を下げることに役立つ。非常に低い LER 値が観測されているけれども、PAG 拡散によるパターン・サイズの変化は著しい。ピクセル化レジスト材料は、構造の分解、触媒の事前組織化、極性変化を結合することを試みる⁸⁵。それらの現在の化学的性質は、 dendrima 列への酸敏感な第 3 次エステル結合で束縛された胆汁酸をベースとする切断可能なピクセル化レジストのアーキテクチャを含んでいる。予備段階の電子線リソグラフィの研究は、これらの材料に対してサブミクロン形状の形成が可能であることを示す。これらの材料は、EUV 波長におけるガス放出に対してもテストされ、要求仕様内で機能することが見つけられた。最初の結果は概念を実証することに成功しているが、解像度と LER へのピクセル化レジストのオプションの利点は、まだ実証されていない。単一成分の化学増幅型レジストのアプローチと材料は新規デザインの可能性を示すが、堅固たる生産プロセスの実現には更なる改善を必要とする。

鎖切断もしくは光誘起溶解度変化を受けるレジストは、触媒流動性が無いので、ライン・エッジ・ラフネスを抑制する大きな潜在能力を持つ。これらの材料、非化学増幅型レジスト(non-chemically amplified resist; non-CAR)は、改善されたライン・エッジ・ラフネスを示すが、鎖切断過程に基づく材料は、レジストの高いガス放出を示す。更に、これらの材料はサブ・マイクロンのパターンを解像に高い露光エネルギーを必要とする。理想的に、光誘起の鎖切断もしくは化学変化の性質を受ける単一成分分子ガラス・レジストは、NGL に対する潜在的な材料となるべきである。分割可能で交差結合可能な機能基を含む分子ガラス・レジストが電子線リソグラフィに対して実証された⁸⁶。これらのレジストは、電子線照射の露光に対して 70 nm 線を解像した。これらの材料のレジスト感度は 3 から $3.5 \mu\text{Ccm}^{-2}$ の範囲であった。最近、DNQ の化学的性質に基づく単一成分分子ガラス・レジストが実証された⁸⁷。電子線照射露光後の 366 nm の光照射は 60 nm の小ささのネガ色調の像を結果した。しかしながら、現在のところ、60 nm 線を解像するのに必要とされるエネルギーは、約 $600 \mu\text{C cm}^{-2}$ である。これらの non-CAR 分子レジストを大量生産において有用なものにするためには、レジスト感度が増大し、ガス放出の問題が解決されなければならない。しかしながら、非拡散プロセスと分子ガラスの利点を結合する non-CAR 分子ガラス・レジストは、CAR に代わるものとして、考慮されるべきものである。表面吸着したポリマのパターニング、即ちポリマ・ブラシは⁸⁸、高解像度パターンを得るためのもう一つのアプローチである。

ポリマ・ブラシ(POLYMER BRUSHES)

様々なパターンニング技術(コンタクト・プリンティング、走査型プローブ顕微鏡、光子もしくは高エネルギー照射)、開始剤の自己形成単一層(self-assembled monolayer; SAM)、表面開始重合(surface-initiated polymerization; SIP)の組み合わせは、数百マイクロメートルからナノメートルのスケールの様々なスケールにおける優れたパターン形成を許す⁸⁸ (この参考文献は重複しているが、正しい)。一つのアプローチにおいて、スチレンをベースとする電子線リソグラフィ、SAM、SIP 要素の組み合わせが、パターン化ポリスチレン・ブラシの 200 nm と 70 nm 線を結果する。もう一つのアプローチにおいては、スチレンをベースとする EUV-IL、SAM、SIP の組み合わせ

が、50 nmのパターン化ポリスチレン・ブラシを結果する⁸⁹。SIPは、基板表面のトポロジカルなばらつきを減少し、すべてのSAM系に存在する欠陥を減少させるような柔軟性のあるポリマ・ブラシ⁹⁰の厚い層に適合する。パターンニング技術/SAM/SIPの組み合わせから得られる最終的な構造は、それらの化学的性質と物理的な性質、例えば界面粗さ、塗れ性、熱的安定性、エッチ耐性、の見地から、機能化領域と非機能化領域間に良いコントラストを示す。多様な最近開発されたパターンニング技術SAM/SIPシステムは、異なる表面構造と材料コントラストを持つサブ-ミクロン及びナノメートル・スケールの形状のパターンニングを可能にする。いくつかの領域は、化学的性質の柔軟性、プロセス整合性、忠実度、パターン粗さ、欠陥などの、更なる理解もしくは改善を必要としている。

インプリント・リソグラフィ材料(IMPRINT LITHOGRAPHY MATERIALS)

インプリント・リソグラフィは、インプリント・ツールに残留物を残さず、再現性の良い縮小と良好なエッチ耐性を伴って、ナノメートル・スケールの形状に変形する低粘性材料を必要とする。これらの研究における特別な注目は、硬化の間のレジストの機械的・化学的特性とリリース特性の影響に置かれた。十分な機械的・化学的リリース特性を伴う、ポリスチレン・スルホン酸(polystyrene sulfonate; PSS)架橋剤⁹¹とビニール・エーテル重合⁹²をベースとするバックエンドのlow-kへの応用に対して、機能パターンニング材料の実現可能性を実証するための研究が進行中である。

分子デバイス(MOLECULAR STATE DEVICE MATERIALS)

分子エレクトロニクスの最大の技術課題は再現性の良い電子的な分子のスイッチング現象を可能にする、バリアの高さの低いコンタクトを実現することである。分子デバイスは、非線形電流-電圧(IV)特性と双安定(バイステーブル)特性など、非常に有用な特性を示す事が報告されている。しかしながら、一つのデバイスの特性は再現性があっても、ほぼ同様なで作製されたデバイス間の特性のばらつきが大きい場合が多い。現在研究されている多くの分子デバイスの電気特性は、分子と電極間の高いバリアによってほぼ決まっているように見える。最近の研究結果から、電氣的なスイッチングや負性微分抵抗(negative differential resistance; NDR)の結果を左右しているのは分子のコンタクト構造の変化あるいは最近接分子間の相互作用であると考えられている^{93, 94, 95}。機能性分子からなるデバイスの複雑な特性を理解するためには、良く計画された学際的共同研究が必要であり、それにより分子のスイッチング現象におけるコンタクトの役割を明らかにし、より低エネルギーの電子でスイッチングを可能にするコンタクト形成技術が実現可能になる。困難な技術課題ではあるが、このような機能性分子のシステムは、デバイス特性のばらつき低減や超高密度回路の実現を可能にするであろう。

分子レベルのコンタクト(MOLECULAR STATE CONTACTS)

分子デバイスには原子レベルのコンタクトに対する理解と技術が不可欠である。結合の形成と構造といった微妙なファクタがコンタクトのバリア高さ⁹⁶、金属と分子の相互作用⁹⁷に影響を与えるため、膜形成時のばらつきによってナノスケールデバイスの特性が決まる可能性がある。したがって、分子と金属電極間の相互作用に関するより詳細な研究が必要である。金属と分子の電子軌道の重なりは、複合的な電子の占有状態と、導電パスの特性を決定する上で重要な役割を果たす。

現在分子と金属電極のトップコンタクトを作製するために使われている技術は、結合の破壊や不必要な分子内の酸化-還元反応のような、欠陥構造を作り出す恐れがある。このような不要な反応は分子のスイッチングを不能にしたり、観測できなくしたりする。一方、現在のところ分子のボトムコンタクトは多くの場合、金の上に形成されており、分子は金-硫黄の結合でつながっている。この結合は機械的には大変強いが、電子的なコンタクトとしては必ずしも完全ではない。また、このようなコンタクトでは、分子が移動したり、分子と電極界面近傍で構造変化するという報告も散見される⁹⁷。観測される分子の特性に対するコンタクトの影響を最小にするためには、分子と電極の結合構造を特定の形に固定できなければならない。最近、分子をシリコンに固定する技術が報

告されているが、これはチオール結合を使わないもので、注目すべきである。今後とも安定で再現性が良くバリアの低い分子-電極構造の研究が必要である。

バリアが小さく、機械的にも電氣的にも安定なコンタクトを形成するためには、分子と電極の電子間に十分な軌道の重なりが必要である⁹⁶。s、 sp^2 、 sp^3 などの分子軌道が終端部にあるようなシグマ結合は、機械的強度を大きくする傾向がある。逆に、p-p や p-d のような平面的な π 電子系は、バリア高さやバンドギャップが小さいコンタクト形成に必要である。平面的な π 結合は通常 sp 、 sp^2 といった複合分子軌道で形成される。d 軌道の二つの突き出した電子軌道部分との重なりに見られるような、平面的に湾曲した「バナナ結合」構造において良好なコンタクト特性が期待される。最近の研究では、分子が結合している原子に対する分子軌道の傾きが、分子デバイスの特性に大きな影響を及ぼしていることも報告されている。したがって、分子軌道の重なりを含めたコンタクト構造の原子レベルの制御も必要であろう。繰り返しになるが、分子の平面内での配列がコンタクト特性、分子デバイス特性にとって重要である。後の節でコンタクト形成の課題と計測に関する必要性を議論する。

キャリア輸送と電流電圧特性の非線形性(TRANSPORT AND IV NON-LINEARITY)

上述のように、電極と分子のコンタクト抵抗とトンネル現象が、分子ワイヤの特性を支配している可能性がある。ポーラロンのトラップのようなメカニズムも、たとえば炭素数が 20 以上のポリエチレンのように、共役が伸びて非局在化している場合でも電荷の輸送に影響を与えられられる。また、同一試料で何百万回の測定に対しても再現性良い結果が得られていても、立ち上がり電圧の試料間のばらつきは大きい場合がある。最近の研究では、この原因はコンタクト部分の結合の複合化によるものと考えられている。I-V 特性は最も抵抗の低いメカニズムによって決まるため、ナノスケールデバイスは欠陥、高電界、コンタクト構造などに敏感に影響される。走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunnel Microscopy: STM)や、導電力顕微鏡(Conductive Force Microscopy: CFM)が、分子と電極の界面、非線形トンネル、整流作用、分子とコンタクト内の輸送などの計測に用いられ、十分な解像度で検証ができて⁹³。コンタクト障壁、分子とコンタクトとの相互作用、I-V 特性の非線形性等に関するより詳細な研究も必要である。コンタクト障壁の小さい系では分子系の輸送、非線形性などについての正確な評価ができるようになるからである。

双安定性状態(BI-STABLE STATES)

まだ双安定性の高い分子システムは報告されていないが、双安定性を示す分子は論理デバイスとしてもメモリ・デバイスとしても魅力的である。最近の研究によれば、分子内のローカルな構造変化や電極近傍の金属原子の移動⁹⁷、テレグラフ・スイッチング^{94, 95}などの外的な要因で分子の双安定性スイッチングや負性微分抵抗(NDR: negative differential resistance)を制御できることが報告されている。

この研究を推進するためには、双安定性状態を制御するファクタや、電荷の移動、減衰のメカニズムなどの基礎的な現象を明らかにできるような、3次元の非破壊その場観察装置の開発が必要である。

計測技術(METROLOGY)

現在の技術では金属電極(トップコンタクト)-分子デバイス-金属電極(ボトムコンタクト)という構造において、トップコンタクトを通して分子デバイスの構造や電子状態を調べる事は困難である。計測技術、分子理論、分子構造の研究グループ間の協力により、必要な特性を持った分子システムを設計する必要がある。振動状態を計測する裏面からの FTIR、STM、導電性 AFM、ケルビン・プローブ AFM などの新しい計測技術を用いて、個別分子内や界面の電子輸送現象を理解する技術が開発されている。非破壊、3次元その場観察技術の開発が必要である。

低誘電率層間材料としての機能性分子(MACROMOLECULES FOR LOW-k ILD)

配線の章で述べたように、層間絶縁膜として超低誘電率(low-k)材料を使用する場合の最大の技術課題は、2.0以下の誘電率と良好な接着性、強度と耐性といった機械的特性、無水分吸収、CMP/酸素プラズマといった多層配線プロセスとのコンパチビリティなどの多くのファクタを同時に満足させる必要がある点である。

やはり配線の章で述べられているように、機能性分子の low-k 材料は、必要な誘電率を得るために空孔を材料中に導入している。このため、機械的特性、多層配線プロセスとのコンパチビリティ、水分吸収、などの問題があるため、実際の製造への応用はまだ限られている。これらの技術課題を克服できるような機能性分子の設計が必要である。

解決策の候補(POTENTIAL SOLUTIONS)

シリコンと炭素の結合はほとんど全く極性を持たないため、環境による劣化が起こりにくい。したがってこのような材料は、新しい超 low-k 材料の有力な候補であろう。同じくらい強い結合であるシリコン-酸素結合は、求核物質、酸、アルカリ、などに容易に侵されるが、シリコン-炭素結合は化学物質に容易には侵されえない。したがって、化学的な可換性と機械的強度を改善するための一つの方法は low-k 材料の主鎖にシリコン-炭素結合を導入することである。強い結合が主鎖にあれば、高密度材料でも多孔質材料でも、弾性係数、接着強度、破壊強度などの機械的強度が改善するはずである。Oxycarbosilaneを主成分とする超 low-k 材料は、液相から成長させた polymethylsilsesquioxane を基にした low-k 材料や化学蒸着法(CVD: chemical vapor deposition)で堆積した炭素ドーパド酸化物などに比較し、はるかに優れた機械的特性を示す⁹⁸。この新しい超 low-k 材料である polyorganocarbosilane は、プロセス的にも大変に優れた化学的互換性を示す。同様に、スピンのオン方式で形成されるシリコン・ゼオライトのナノ結晶材料は、多孔質であってもなくても、弾性係数が > 14 GPa という超 low-k 材料になる^{99, 100}。一方で、表面凹凸の制御と疎水性の改善が配線工程のプロセスインテグレーションにおける最後の課題であるが、まだ殆どデータが報告されていない。organosilicate とは異なる主鎖構造を持った新材料が low-k 材料として提案されている。たとえば、ホウ素と窒素の二重結合を持つ環状構造の borazine 誘導体は、誘電率が 2.3、弾性係数が 60 GPa と優れた特性を持つ¹⁰¹。CVD とスピン-オン¹⁰²で堆積した薄膜の特性が各々報告されている。これらの材料はこれまでのものと全く異なった化学組成をもつため、エッチングや研磨といったプロセス技術も同時に開発する必要がある。計算化学によって、内部に空孔がない誘電率 1.5 という材料を実現できる事が予言されているが、実現するためには具体的な合成経路の研究が必要である¹⁰³。

パッケージ材料としての機能性分子(MACROMOLECULES FOR PACKAGE APPLICATIONS)

パッケージ材料としてのポリマは、ナノ粒子などを含むさまざまな材料との接着性の改善、熱膨張係数、耐久性、弾性係数、流動性などの必要な機械的特性の改善、水分の吸着と拡散の減少、コスト低減といった要求を満足する必要がある。

アセンブリ&パッケージングの章の「重要材料表」に記されているように、機械的特性、接着性、電気的特性、水分の吸着と輸送特性、などさまざまな特性を満たした材料が将来のパッケージ材料として必要とされている。ポリマはさまざまなパッケージ用材料として使われているが、殆どが寸法安定性のために熱硬化性を示す。主なポリマとしては、エポキシとシリコンが挙げられる¹⁰⁴。エポキシはアンダーフィル材料、モールド材料、基板のビルドアップ材料、チップ接着材料として主に用いられている。シリコン樹脂は金属をポリマに接着させたり、金属をセラミックスに接着させたりするような場合に、熱膨張係数と機械的特性が類似なため使用されることが多い。パッケージの構造が複雑になり、さまざまな種類の部品がパッケージの中に実装されるようになり、エポキシやシリコン材料は注入時におけるより低い粘度の他に、弾性係数や耐久性といった機械的特性、多元系材料への接着性の向上、水分の吸着や透過率の減少、寸法安定性の向上などさまざまな特性が要求されるようになってきた。将来のパッケージ用ポリマではこれらのさまざまな特性を同時に満足することが必要で

あるが、新規機能性分子はこの解を与える事が期待される。

エポキシ材料系におけるキュアする前の特性として、低粘度、さまざまな材料との濡れ性といった要件を満たさなければならない。これに加えて、キュア後の特性として、機械的特性(熱膨張係数~ 16 ppm、弾性係数、耐久性など)、電気的特性(誘電率と損失)、特定材料に対する接着性(金属、ポリマー、セラミクス)、吸湿性、キュア後の拡散など、さまざまな項目を満足しなければならない。アセンブリ&パッケージの章における一つ一つの応用先には各々異なった要求特性があるため、機能性分子の特性としては粘性やパッケージとチップ材料の濡れ性を改善すると共に、キュア後の非常に高い耐久性を満たすもの開発が大変強く望まれる。銅への接着性は特に重要であるが、これは現在のところエポキシとの接着性を強くさせるためには銅の表面凹凸を大きくする必要があり、その結果高周波における表面損失の増大に結びついているからである。したがって、平滑な銅配線表面へのポリマの接着性を増大させる機能性分子の開発は、非常に重要な意味がある。シリコンや、将来のパッケージで使用されるであろうさまざまなセラミック材料などへの接着性の向上も重要課題である。将来のパッケージで集積化されるであろうセラミック材料からポリマ薄膜をはがそうとすると、セラミック材料に応力が増大する。現在のどんなエポキシ材料も応力を緩和する機能がないため、このような応力は、動作中あるいは信頼性試験中の熱サイクルでクラックが発生する原因になる。水分はアンダーフィルに使われるエポキシ材料にとって致命的な影響を与える。水分の拡散と吸着によってチップの角の先端に生ずるフレクラックの不飽和結合が飽和され、そのためアンダーフィル・エポキシのフレクラックに致命的なクラックが進行する¹⁰⁵。MEMS のパッケージではデバイスのハーメチックシールが必要である。完全に水分をシャットアウトしないと、MEMS の細い金属配線が水分により腐食される危険性があるからである。パッケージは水分のある環境で使われるため、機能性分子の使用により水分の吸着や拡散を防ぐ事は非常に有用である。エポキシ本体にナノサイズのフィラーを加えて熱膨張係数を小さくすることができるため、ナノ粒子の集積化(エポキシ中の分散)や接着性を向上させ、かつナノ粒子の特性を劣化させず耐久性を向上させるような機能性分子の開発が必要である。

設計された添加物用機能性分子と架橋したポリマ材料の構造と、設計された必要な特性との関連を、熱、力学的、接着性、電気的損失、粘土、熱的安定性などの関連に関する研究が必要である。

シリコンを基本とした樹脂や複合材料は、接着剤、封止剤、熱的界面材料として使われている。要求される機能としては、低水分吸着、種々の材料との高接着性、組立・信頼性試験・動作中におけるパッケージの膨張と収縮に対する耐性などである。熱的な界面材料としての応用として、通常必要な熱伝導率を達成するためには、アルミニウムや相変化材料のような熱伝導性の良好なフィラーを混入している。欠陥なしにかつ熱伝導率を低下させないで非常に密度の高いナノチューブを熱伝導体として導入可能にする指導原理が必要である。別の報告では、整列させたポリマ鎖の方がバルクのポリマよりも熱伝導率が高くなっているという結果もある。実際、バルク・ポリマの熱伝導率が低いのは、分子の回転効果によってフォノン振動が抑制されるためである^{106, 107}。機能性単一分子が必要とされる機能を発揮するためには、材料特性を予言できるような設計手法の開発が必須であり、その結果、最先端の計測技術、材料データベース、モデリングプログラムなども共に大きく発展できるであろう。

粘度や耐久性、弾性係数、接着性、熱伝導率などの機械的特性¹⁰⁸を改善するためには、界面の制御が非常に重要である。界面の接着性が高ければ、フィラーに応力を伝達できるため耐久性が高くなる。他に重要なファクタはフィラーの分散状態で、これはナノコンポジット(プラスチックとフィラーの複合材料)の特性を間接的に決める。微少なナノ寸法のフィラーは、表面積が大きいいため、マトリクス中で偏析しやすいという特徴を持つ。フィラーが偏析していると、実効的な表面積が減少すると共に、樹脂をフィルターにかけることも難しくなる。その結果、フィラーが偏析すると、空孔が発生し、その寸法はクラックの大きさと同程度になるため、複合材料の破壊強度を劇的に低下させてしまう。したがって、フィラーと主材料の界面を改善して強度を増大させ、界面の特性を改善しフィラーの分散を良くするような機能性分子の開発が必要である。

誘導自己組織化(DIRECTED SELF ASSEMBLY)

自己組織化は、原子層堆積[atomic layer deposition; ALD]のようなプロセスにおいて表面に整列した分子単層を堆積やブロック共重合体の局所秩序構造への相分離といった、分子間反発力による自然プロセスである。自己組織化により、ブロック共重合体のコンタクトや配線といったリソグラフィ・パターンを形成できる。所望の位置に予想した形状を持つ自己組織化パターンを整列するといった、トップダウンのリソグラフィ・パターン形成が実証されている。また、これらの技術は、リソグラフィで形成されたパターンへの自己組織化構造の正確な重ね合わせを可能にする。自己組織化の過程には熱処理を必要とするが、熱処理時間は数日から数時間まで短縮されており、プロセス応用に対してより現実的になりつつある。自己組織化構造は< 15 nm の大きさを形成され、10 nm 以下の構造の形成も可能であろう。

自己組織化技術は著しい発展を遂げたが、実用的なリソグラフィの拡張オプションに向けての大きな技術課題が存在する; しかしながら、小さな技術課題で済むものに対しては、近い将来における応用が可能となるだろう。誘導自己組織化は、エッチ選択性の向上、秩序列へのドーパントの配置、キャパシタ列への高密度最密電極の形成に対していくつかの有用性を示す。これらの応用に対しての要求は、リソグラフィ応用に対するものより、複雑でもなく、厳しいものでもない。本節は、異なる応用に対する有用性と技術課題について検討する。それらは表 ERM 6 にまとめられる。

Table ERM6 Potential Applications and Challenges for Self Assembly

APPLICATION	POTENTIAL VALUE	KEY CHALLENGES
Lithography Extension	Higher density features than lithography Reduced line edge roughness	Ability to generate required features at 2× lithographic density Ability to align features to previous structures Ability to achieve low defect density Reducing process complexity Etch selectivity
High Charge Density Capacitors	Assembly of close packed electrodes separated by dielectric	Electrically connecting adjacent electrodes to opposite polarity contacts at low cost Achieving high dielectric constant for thin dielectrics
Selective Etch	Ability to selectively protect materials during etch or cleaning operations	Ability to design polymer brushes to selectively coat and protect new materials against chemical etches
Deterministic Doping	Reduced variation in transistor performance	Ability to pattern dopant array with periodicity required for device operation Mechanism to reproducibly introduce dopant from self assembled material into transistor structures
Directed Assembly of Low Dimensional Materials	Robust and affordable pattern placement and matching capability, with low dimensional variability	Accurate placement of nanomaterials Achieving required throughput Achieving the required yield

リソグラフィにおける誘導自己組織化(DIRECTED SELF ASSEMBLY FOR EXTENDING LITHOGRAPHIC TECHNOLOGIES)

拡張可能パターンニング・オプションとしての誘導自己組織化(directed self assembly; DSA)に対する最大の技術課題は、既存構造中の予め定められた位置に、2 倍のリソグラフィ解像度を持つ所望の構造の組織化を可能にすることである(図 ERM 1 参照)。リンクに DSA に対するより多くの情報が与えられる【訳者注: 英語版に設けられていたリンクは削除した】。ポリマ自己形成により、いくつかの高対称パターンを容易に形成可能である。ライン/スペース(line/space; L/S)や円筒状孔の列のような単純なパターンでさえ、回路要素の形成に有用であるが、それらは前段階のリソグラフィ程度に正確に配置されなければならない。自己組織化がトップダウンのリソグラフィ法と競合するには、少なくとも倍小さくかつ倍の集積度を持つ形状の形成を実証する必要がある。これは < 12 nm、< 1.3 nm、< 1.7 nm の解像度、LWR、LER にそれぞれ相当する。パターンを形成して固定する時間は、4 分以下に短縮され、1 時間当たり 300 mm ウェーハ 120 枚のプロセスに適合しなければならない。これらの要求をすべて満たす材料は現在のところ存在しない。欠陥密度の減少は重要な研究課題であり、これまでの最も良い結果においても、< 0.1/cm² の必要条件より数桁大きい。制御性の良いアライメントと重ね合わせの実力がある一方で、欠陥とラフネスの低減の必要性が、リソグラフィ技術解決策の対抗馬として自己組織化を挙げることに重要な障害となっている。

誘導自己組織化は、位置合わせ精度と次元制御を達成するトップ-ダウン/ボトム-アップの融合型アプローチである。以下で議論される二つの主要な手法は、自己組織化を閉じ込めるトレンチ、凹凸配列の形成、もしくは中立領域と選択領域の化学的パターン形成、化学的パターンと配列、のいずれかである。

パターン形成に対する表面特性(SURFACE PROPERTIES FOR PATTERN GENERATION)

リソグラフィ形状形成に対して、ウェーハ表面は横方向の相分離を可能とする必要があり、表面は中性で、分子もしくはブロック共重合体の一部に選択的な付着性を持つてはならない。リソグラフィで生成されるこれらの"中性"領域は、あらかじめ定められた位置でのパターン形成を可能にする。中性領域を生成するために実証された基板修飾手法は、(X 線のような)放射線もしくは反応性のもの(酸素プラズマ、HF 等)にさらすこと; 特殊な分子(octadecyltrichlorosilane の自己組織化単層)を表面に固定すること; ランダム共重合体もしくはランダム共重合体ブラシのようなデザインされたポリマで表面を被覆すること、などである。中性界面層に対する要求は、応用の容易さ、薄膜としての有効性、小さなエッチ耐性、現像可能なブロックを除去するプロセスによる除去などである。

表面凹凸によるアライメント(TOPOGRAPHIC ALIGNMENT)

表面凹凸による秩序化、すなわち"グラフォエピタキシ"に対して、リソグラフィによる凹凸形状と境界が、自己組織化ブロック共重合膜の秩序化を支配する。自己組織化パターンは、リソグラフィ・パターンと自己整合し、リソグラフィ解像度以下の形状に分裂する。球、平行配向円柱、垂直配向円柱状パターンが研究されている。垂直配向ラメラ・パターンの自己配列はより困難ではあるが、少数の例が報告されている^{109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124}。

リソグラフィで定められた各溝内にはまるポリマ数 n は、リソグラフィ幅 w と固有ポリマ周期 L_0 の尽数関係によって決まる。無欠陥ポリマ・パターンは、リソグラフィ幅が $w \sim nL_0$ の条件を満足するときに、形成される。例えば、polystyrene-*b*-poly (ethylene-*alt*-propylene) (PS-*b*-PEP)¹²³ あるいは PS-*b*-PMMA の縞状の円柱パターンは、 $9L_0 \sim 300$ nm の幅に対して各チャネル内に単一数の縞を示す。 $> 9L_0$ より広い溝幅に対して、転位効果によりチャネル内で多値数の縞を生成する^{121, 122}。欠陥レベル、間隔分布、直線性は尽数関係からの僅かのずれに敏感である。線も再生され、リソグラフィで定められた壁の欠陥をたどる傾向にある。高解像度パターンニングに対する主要な技術課題は、リソグラフィでパターンされた溝幅の小さな変化を許容する系を開発することである¹²¹。

これらの自己形成ブロック共重合体系は、テンプレートの端粗さとポリマ・ドメインの不均一性に依存する配置誤差を示す。位置合わせ精度は、相分離熱力学、組成、多分散効果によって決まる¹²⁰。16 nm のハーフ・ピッチに対して 1.4 nm の合わせ精度の必要性は、固有ポリマ周期 L_0 の 0.04 倍の間隔精度に相当する。これは、球状もしくは円柱状のパターンに対する典型的なサイズ/間隔分布 $3\sigma \sim 0.09-0.3L_0$ より、きわめて小さい¹²⁵。ラメラ構造の形成は、パターン形成が膜厚に特に敏感なので、現在のところ平面化ステップを必要とする。膜厚にあまり敏感でない材料系、もしくは基板全体の凹凸にわたって一定の厚さを保持する手法の開発が必要とされる。

化学的パターンニングとアライメント(CHEMICAL PATTERNING AND ALIGNMENT)

リソグラフィで化学的にナノパターンされた基板上的配向性ブロック共重合体形成は、パターン配列と位置合わせの手法を提供する¹²⁶。このプロセスにおいて、自己形成単層やポリマ・ブラシなどの単層分子が、リソグラフィでパターンされ酸素プラズマ・エッチにより異なる化学的性質と表面エネルギーを持つ領域が定められた基板上に堆積される。その後、表面修飾された基板は、薄いブロック共重合体により覆われ、熱的に処理される。熱処理プロセスの間、選択的ぬれ性が、膜の自由エネルギーを最小とするように、化学的に相性の良い表面領域に各ブロックを移動させる。最終的なパターンは、リソグラフィ・サイズにおける平衡形状を反映することとなる。ナノスケールの大きさにおける CD 制御と LER の改善がこの誘導自己組織化アプローチに重要となる。

このパターンニングのアプローチの一例は、化学的にパターンされた表面へラメラ形成するブロック共重合体膜による周期配列した線の形成である。表面パターンの周期 L_s が L_0 と同一数で割り切れるなら、 L_0 のバルク周期を持つラメラが、基板に垂直に組織化され、下地の化学表面パターンの軸に沿って整列する。 $L_s = L_0$ のとき、化学的に定められた表面パターンが無欠陥なら、ブロック共重合体組織化パターンも無欠陥となる¹²⁷。ウェーハ・スケールでの統計が、表面パターンニングに関連した欠陥を汚染のような他の要素からのものと分離するために必要とされよう。更に、各ブロック共重合体のドメインは、下地の化学的パターンと整列し、リソグラフィ・ツールの性能により位置合わせと重ね合わせが決まることを示している。化学的パターンとポリマ膜の界面相互作用が強いなら、 $L_s = L_0 \pm 10\%$ (例えば、 $L_0 = \sim 24$ nm に対して 21-26 nm 周期)の変化を持つ、等しい線と間隔のパターンを生成できる^{128, 129}。この範囲では、ポリマは何らかの自己治療の振る舞いを示すようにもみえる。そのような薄膜は、化学表面パターンの線幅の変化に対する修正がきき、 $0.5 L_s$ に等しい共重合体パターンの CD を保持できる¹³⁰。ブロック共重合体のドメインは、以下の図 ERM 1 に示されるように、密集もしくは孤立した湾曲、でこぼこ、点、線終端、T 字接合など^{126, 131}の規則正しい骨組みのアーキテクチャを持つ集積回路の生産に要求される多くの基本パターンに応用可能である。

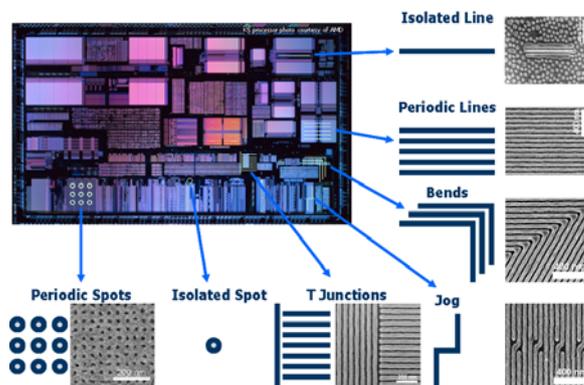


Figure ERM1 Current State-of-the-Art of Self-assembled Shapes required by the Design Community

化学的配向自己形成に対する特別な技術課題は、リソグラフィ以下の解像性を持つ所望形状への化学的パターンの分裂を実証することである。これまでのところ、化学的に修飾された表面パターンの 1 対 1 の写しが報告されている。このアプローチは中性層の化学的性質の局所的变化を生じさせるための多重ステップ・プロセスに依存する。一ステップで表面の化学的性質の空間変化と機能を誘起するリソグラフィを可能にするような材料と手法が必要である。

ランダム・パターンが有用となる応用(APPLICATIONS WHERE RANDOM PATTERNS ARE USABLE)

いくつかの応用においては、下地形形状へのパターンの位置合わせを必要としない。その最も単純なものは、球状もしくは円柱状の相分離から生成される似たような大きさの孔の配列である。例としては、キャパシタ、フラッシュ・メモリのナノ結晶、エア・ギャップ・マスク、光導波路の低反射率被覆などが挙げられる^{126, 132}。主要な技術課題は、十分なエッチ選択性を持つ一様な大きさの形状を作製することにある。球状のドメインのパターン形成はきわめて容易ではあるけれども、二相のエッチ選択性が極めて重要である。

極度に微細化された CMOS において、2014 年までにチャネル領域での活性ドーパント数が百より少なくなることが予想されている¹³³。チャネルにおける低ドーパント数が、性能と歩留まりの限界を決めるものとして、表に現れることになるだろう[チャネルのドーパント数に関するより詳細な議論は補足に見つけられる]【訳者注: 英語版で設けられていた補足へのリンクは削除した】。

このシナリオのもと、デバイス技術者は、多数のドーパントがチャネル中に確率的に一様に分布していると、もはや仮定できなくなる。最近の研究は、この領域においては、ドーパントの数と位置の僅かな変化が、デバイス性能とばらつきに影響を持つことを示している。これらの結果は、チャネルのドーパントの数と位置の正確な制御を可能にする決定論的ドーピングが、デバイスごとのばらつきに桁違いの改善をもたらすことを示唆している¹³⁴。

完全に空乏したデバイスが、パターニングの技術課題を回避できるかどうかには、議論の余地がある; しかしながら、それらの性能はデバイス構造の微妙な変化に敏感なままとなる。図 ERM2a は、ソース-チャネルとチャネル-ドレイン界面における自然ドーパントの波面を示す。この領域内で、ドーパント濃度は $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、キャリアに対して一様な電界を提供するのに十分高い濃度ではもはやない。自然ドーパントの波面において、通過するキャリアは、およそ 3-6 ナノメートル離れて局在した点電荷の影響を受け、図 2b に示されるように、原子避雷針のランダム列状にチャネルに拡がる¹³⁵。[自然ドーパントの波面のより詳細な議論は補足に見つけられる]【訳者注: 英語版で設けられていた補足へのリンクは削除した】。

自然ドーパント波面内の局所ランダム変化は、チャネルを出入りするキャリアの制御不能な散乱を導入する。この散乱は、デバイス内でのキャリア輸送時間の拡がりに変動を導入する。更に、チャネル端におけるドーパントのラフネスは実効チャネル長の変化を与える。チャネルの一端における 3 から 6 ナノメートルのドーパント・ラフネスは、6 から 12 ナノメートルの実効ゲート長のデバイス内部での変化を意味する。この自然ドーパントの波面の構造の技術課題が解決されない限り、ドーパント・ラフネスの大きさは、この先 10 年間で、ITRS MPU 物理ゲート長を越えることになる¹³⁶。最近の研究は、デバイス線幅の微細化によって、デバイス間のばらつきも悪化していくことを示唆する¹³⁷。ばらつきの原因は、極度に微細化された CMOS デバイスにおける決定的パターニング・オプションの必要性を示唆する。決定論的ドーピングが、極微細 CMOS 技術の解決策として考慮すべきであることを示し、新しい応用に対してナノワイヤのドーピングを制御可能とするような、材料と作製手法を開発するための多大な研究が必要とされている。

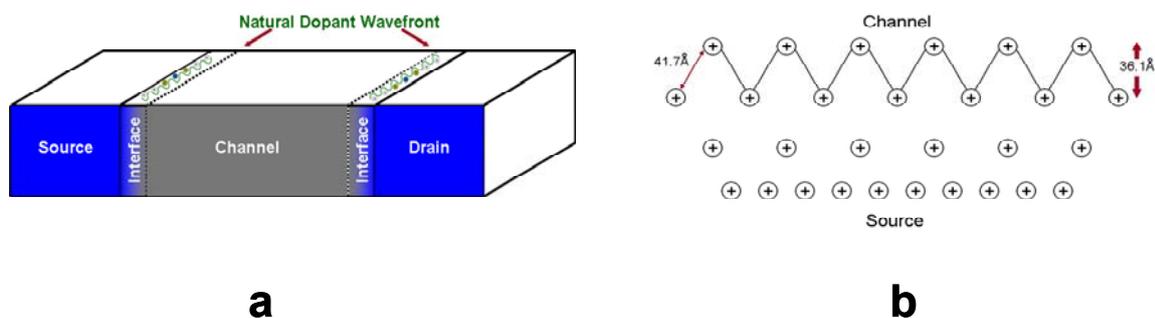


Figure ERM2 Schematics of the natural dopant wavefront: a. Macroscopic perspective and b. a 2D atomic scale perspective

低次元ナノ材料の誘導自己組織化(DIRECTED SELF ASSEMBLY OF LOW DIMENSIONAL NANOMATERIALS)

DIRECTED ASSEMBLY OF NANOMATERIAL, INCLUDING NANOTUBES ナノ材料の誘導自己組織化

デバイス、配線、パッケージ応用のいずれにおいても、有用なナノ材料は、低熱抵抗もしくは低電気抵抗を伴って、指定する位置、方向、形状で組織化されなければならない。これらの目標を達成するためのいくつかの戦略が考慮されており、1) パターン領域でのナノ材料の結合を選択的に抑制・促進するための化学的性質の表面パターンニング、2) 指定位置と方向への選択的結合を可能にするように特定表面へ選択的結合するためのナノ材料表面の化学的処理、などがある。組織化を促進するために用いられる薬品は、最終成分構造から除去されるか、融合されなければならない。基板に対する戦略は、所望の形態にナノ材料を選択的に配置し並べることに關するものであろう。例えば、疎水性表面と親水性表面は、 SiO_2 へのカーボン・ナノチューブの付着を抑制もしくは促進する¹³⁸。アミン末端ナノチューブは、表面の酸化金属領域に選択的に結合する。サーファクタント処理されたナノチューブは、表面の処理されていない領域に付着しない。メチル末端のホスホン酸は、ナノチューブの付着を抑制し、サーファクタントを必要としない。そのような層は、慣用的なリソグラフィもしくはインプリント・プロセスでパターン形成可能である¹³⁹。あるいは、ホスホン酸やヒドロキシム酸のような酸性基で修飾されたナノチューブ表面は、金属酸化物表面に選択的に堆積できるが、 SiO_2 のような酸性表面にはできない。本来のナノチューブの機能は、 N_2 中での 600°C の熱処理後も保たれる。最近の結果は、大スケール集積の実現可能性も示唆している^{140, 141}。進行中ではあるものの、このアプローチがナノチューブに基づくデバイス作製の解決策として考慮すべきものとなるためには、更なる改善が必要とされる。

選択エッチ、洗浄、堆積(SELECTIVE ETCH, CLEAN OR DEPOSITION)

将来技術へ集約されつつある幅広い新材料に対して、選択的なエッチング、洗浄、材料堆積が可能であるべきとの材料への要求がある。エッチングや化学的機械的研磨のような化学的プロセスが必要な時に、特定材料のコーティングを可能にする機能性分子と自己組織化プロセスが、プロセスの選択性と歩留まりを向上することとなる。同様に、パターン・サイズが小さくなるにつれて、洗浄プロセスは構造を乱すことなく粒子を取り除くために選択的である必要がある。機能性分子と自己組織化材料は、将来の生産プロセスにより改善された選択性をもたらすものと期待される。

スピンの材料(SPIN MATERIALS)

電子スピンの方向は、電子の電荷のように情報を表現するために用いられる。ERD の章は、スピンに基づく素子とそれらの技術課題を記述する。本節は、スピントロニクス材料、それらの重要な特性、スピンに基づく素子を実現するために重要となる問題点について記述する。スピンに基づく論理素子を実現するためには、(1) 平衡スピン特性(トンネル磁気抵抗(tunneling magneto resistance; TMR)など)、もしくは(2) (非平衡に)誘起されたスピン偏極と磁化、を制御する必要がある。誘起(非平衡)偏極を用いた分類"2"の素子の実用化に向けて、スピンに基づく材料と構造を開発すること、それらの重要な性質を評価し理解することに、緊急の必要性がある。スピン注入、スピン・コヒーレント輸送、外部因子(例えば、磁界、電界、電流)によるスピン操作、室温以上での動作、キュリー温度 $> 350\text{ K}$ を可能にする特性を備えた、材料が必要となる。スピンに基づく材料とそれらの性質、技術課題は、表 ERM7 に示されるような範囲にわたる。

スピンに基づく素子の開発には、スピンに基づく現象、特にナノメータ・スケールの構造における現象の理解を必要とする。スピントロニクス材料に対する計測の必要性も存在する。電荷の測定とは異なり、単一スピンの読出と書込は、未成熟である¹⁴²。本節は、重要なスピントロニクス材料とそれらの特性を扱い、いくつかの重要な結果をまとめ、スピントロニクス材料に対して必要とされる開発指針への知見を提供する。

スピン材料の技術課題

素子の必要性を満足するためのスピントロニクス材料に対する主要技術課題は、1) キャリア媒介のスピン交換相互作用を伴う T_C (キュリー温度) $> 350\text{ K}$ を持つ磁性半導体材料; 2) 長いスピン・コヒーレンス時間を持つ半導体材料; 3) 磁性材料から半導体への効率的なスピン注入を可能にする材料特性と界面の形成; 4) CMOS プロセスとの整合性; 5) 低いスピン・デコヒーレンスを持つ界面、である。更に、これらの特性が調和するように、材料合成は行われなければならない。これらの特性を制御している機構と物理的原理を理解することが重要である。構造、過渡的な磁氣的、電氣的、光学的特性などのナノメートル・スケールにおける重要な性質の評価手法が、それらの精度と再現性の評価に必要とされる。

スピン機能と材料特性

異なるスピン材料に対する重要な特性は、ERD で議論されるように、具体的な素子応用に依存することになる。(表 ERM7 参照)。以下の特性が、各材料に対する技術課題と共に記述される:

- 強磁性転移温度(T_C)
 - 希薄磁性半導体 T_C ($T_C > 350\text{ K}$ の実現に向けて)
 - T_C のサイズ依存性
 - ワイドバンドギャップ磁性ドーパ酸化物及び窒化物
- スピン・デコヒーレンス時間
 - 半導体
 - トンネル障壁材料
- スピン注入効率
- スピンと電界の結合
 - ラッシュバ効果
 - スピン・トルク
 - スピン・ダイナミクス
 - スピン・ホール効果
- スピン増幅、利得

° 未定

(材料と T_C の更なる情報は補足ファイルに与えられる)

Table ERM7 Critical Properties of Spintronics Materials

EMERGING SPIN BASED MATERIALS	MATERIAL EXAMPLES	MECHANISM TO READ COMPUTATIONAL STATE	CRITICAL PROPERTIES	CHALLENGES
Ferromagnetic metals	Co, Ni, Fe	Spin injection/extraction	Spin polarization and band symmetry	Interface stability, Schottky barrier control
Half Metals	Fe ₃ O ₄ , CrO ₂ Heusler-LSMO Mixed manganites NiMnSb	Spin polarization	Interface properties and spin band symmetry,	Stoichiometry control Method of characterization Reproducible material fabrication
Multiferroic materials	BiFeO ₃ PZT/NiFe ₂ O ₄ CoFe ₂ O ₄ /BaTiO ₃ PZT/Terfenol-D	Voltage Magnetic field	Magnetic and electrical coupling coefficients	High electric and magnetic coupling
(Diluted) Magnetic Semiconductors (Collective ferromagnetic spin orientation)	Ferromagnetic semiconductors EuO DMS (II,Mn)/VI (III,Mn)/V DMS IV,Mn Silicides	Electrical, control of spin alignment	T_C , Carrier control of ferromagnetism Spin orbit coupling (as manifest in spin lifetimes, and diffusion lengths) g-Factor** Coercivity	Achieving Curie temperature above room temperature Structural homogeneity
Semiconductors	GaAs, etc. Nanotubes Nanowires, etc.	Spin transport	Spin decoherence time	
Dielectric Barrier	MgO	Spin transport or spin selective filter	Spin band symmetry	Control of interfacial properties

** The g-Factor relates the total magnetic moment to the electron spin angular momentum and the Bohr magneton.

強磁性遷移金属/合金とハーフ・メタル

金属強磁性材料は、スピン偏極電子源として、スピントロニクス素子応用に対して重要である。金属と半導体間の伝導率不整合を克服するために、スピン偏極電子は、ショットキ障壁もしくはトンネル絶縁体のどちらかを通して、半導体材料に注入される。これらの材料の最も重要な特性は、非常に高い電子スピン偏極を持つことと、トンネル材料と半導体材料のものと似通ったバンド対称性を持つことである。Fe、CoFe のような強磁性金属、合金と CrO₂、Fe₃O₄ のようなハーフ・メタルが、この応用に対して検討されている^{143, 144}。

強磁性体から半導体へのスピン注入の主たる困難は、FM-半導体接合の材料は通常大きく異なる電子親和力を持ち、高いショットキ障壁が界面において形成されることである。¹⁴⁵ 従って、GaAsとSiにおいて、Fe、Ni、Coを含む殆ど全ての金属に対して、 $\Delta \approx 0.5-0.8$ eV の障壁高さが形成され^{145, 146}、障壁厚(d)は、ドーピング濃度 $N_d \leq 10^{17}$ cm⁻³ に対して $d \geq 100$ nm と大きい。スピン注入は、ショットキ・コンタクトにおける逆バイアス電流に相応し、そのように大きな d と障壁高さ Δ のため、電流は飽和し、通常は無視できる^{145, 147}。それ故、FM 金属と半導体の間に大量にドーピングされた薄い n 型層が、逆電流を増加させるために用いられ、Fe/GaAs のような格子整合系でのスピン注入に影響力を持つ^{147, 148, 149}。この層は、障壁の厚さを著しく減少させ、トンネル確率を増大させる。注入はきわめて効率良く行えることが示され、室温動作の可能性を持つ電氣的制御素子への道筋となるように思える¹⁵⁰。

トンネル磁気抵抗で用いられるものと同様の絶縁体トンネル障壁を用いると、例えば[001]結晶表面での Fe 上の結晶性の MgO のバンド対称性は、少数スピンのトンネルを完全に抑制し、非常に大きなトンネル磁気抵抗(tunneling magneto resistance; TMR)を導く¹⁵¹。大きな TMR は MgO 障壁において観測されるが、計算は観測されたものより数桁大きい TMR を予言する。磁気トンネル材料の過渡的応答はスイッチング応用に対してきわ

めて重要であり、金属-絶縁体-金属(MIM)トンネル接合においては、200ps 以下の分解能を持つ X 線円色性 (X-ray magnetic circular dichroism; XMCD)を用いて、500 ps 以下であることが測定されている¹⁵²。

マルチフェロイクス

マルチフェロイック材料は、光学的、磁氣的、電氣的手法によってスピンを制御する能力を潜在的スピントロニクス素子に提供することになるだろう。強誘電性、強磁性、強弾性を同時に示す、結合した電氣的、磁氣的、構造的な秩序パラメータを持つ材料は、マルチフェロイクスとして知られている¹⁵³。これらの化合物は情報ストレージと論理素子の潜在的応用に対する機会を与える; しかしながら、マルチフェロイック性の理解、特に薄膜において縦方向と横方向が微細な大きさまで収縮された時の理解が、乏しいままとなっている。例えば、BiFeO₃ の構造解析は、薄膜の結晶構造は、菱面対晶系であるバルクとは異なり、単斜晶系であることを示す。薄膜は、室温自発分極(50-60 $\mu\text{C cm}^{-2}$)を示し、バルクのもの(6.1 $\mu\text{C cm}^{-2}$)より約一桁大きい。観測された増大は、第一原理計算によって裏付けられ、格子不整合による格子定数の小さな変化への分極の高感度の反応から生じていることが見つけられている。薄膜は、バルクと比して、強く厚さに依存する磁性も示す。薄膜形状におけるこれらの増大した結合機能応答は、磁氣的な秩序パラメータと強誘電的秩序パラメータを能動的に結合する薄膜素子を創作し、実現する機会を与える¹⁵⁴。

室温における単相マルチフェロイック材料の反強磁性的ドメイン構造の電氣的制御の最初の観測が実証されている¹⁵⁵。(001)配向したマルチフェロイック BiFeO₃ 膜の反強磁性的ドメインと強誘電的ドメイン構造の両方の高解像度像は、明確なドメインの相関を示し、二種の秩序の間に強い結合があることを示す。強誘電体構造は、ピエゾ力顕微鏡を用いて評価され、X 線光電子顕微鏡とそれを用いた温度依存性評価が、反強磁性的配置を確認するために用いられた。強誘電分極によって誘起される反強磁性ドメイン・スイッチング(ストレージに利用不可)が、理論予測と一致して為し遂げられた¹⁵⁶。強い電氣磁気結合は、電界による磁区のスイッチングの可能性、もしくは磁性サブシステムに余分のビットが備えられることを、意味しているわけではない。

今日まで $T_c > 350 \text{ K}$ を持つマルチフェロイック材料は、例えば BiFO₃ (化学式当たり 1 μb 、 $\sim 50\text{-}60 \mu\text{C cm}^{-2}$)とその派生物で僅かに知られているのみであるが¹⁵⁷、融合材料によるアプローチがこの結合を可能にするだろう。強まった電氣磁気効果を制御するための別の手法は、強磁性体と強誘電体のような二つの材料間に間接的な結合を導入することである¹⁵⁸。これにより、各材料が室温動作性能に対して、独立に最適化されることになる。圧電-磁気抵抗材料の組合せは、人工マルチフェロイックを代表し、その磁化は電界によって制御される。圧電-磁気抵抗構造に対して、いくつかの有望な候補があり、それらは実験的に研究されている: PZT/NiFe₂O₄ (1,400 $\text{mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$)¹⁵⁹、CoFe₂O₄/BaTiO₃ (50 $\text{mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$)¹⁶⁰、PZT/Terfenol-D (4,800 $\text{mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$)¹⁶¹。マルチフェロイック-強磁性結合機構は、電氣的分極と磁氣的分極において独立に情報を符号化することを許す新種のスピンを基づく記憶素子の開発に重要な影響を与えるものとなるだろう。

DMS 材料と特性

希薄磁性半導体(diluted magnetic semiconductor; DMS) – (Ga,Mn)As のような 3d 遷移金属がドーブされた半導体、表 ERM7 は、半導体へのスピン注入もしくは能動素子の要素に対して、電氣的に制御された電子スピンの利用を可能にする。DMS のバンド構造と結晶構造は他の半導体のものと整合し、集積化に重要な利点を与えるが、現在のところ、それらは低温($T_c < 200 \text{ K}$)でのみ強磁性である。材料と T_c に対する補足文書【訳者注: 英語版で設けられていた補足文書へのリンクは削除した】に挙げられる希薄磁性半導体は、新探求素子に、キャリア媒介の交換相互作用による電氣的制御法を供給する^{162, 163, 164}。DMS においては、構造の均一性が、他に存在しうる分離相からの寄与を評価するために重要となる。超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を用いた T_c の決定に対しては、アロト・プロット(縦軸が磁化の二乗(M^2)で横軸は B/M)が、正確に T_c を決定するために必要とされる¹⁶⁵。これらのデータは、異常ホール効果から決められた T_c により、裏付けが取られ、正当化される

べきである。

スピンの注入が金属電極もしくは磁性半導体電極から注入される、三端子スピン注入論理素子の可能性を探求することに、多くの注目が最近集まっている^{166, 167, 168}。強磁性体から非磁性半導体への比較的高いスピン注入が、最近低温において実証された¹⁶⁹；しかしながら、強磁性半導体(ferromagnetic semiconductor; FMS)の磁化は室温において消失するか、もしくは小さすぎる。高効率の室温スピン注入を達成する試みは、多くの技術課題に直面するが、金属-絶縁体-半導体(MIS)構造において 10%を越えるスピン注入効率が報告されている^{170, 171}。更に、シリコンにおけるスピン注入と測定が可能だが、低温において最近実証され^{172, 173, 174}、それは CMOS とスピン素子の集積に対する見通しを与える。キャリア媒介の交換相互作用の基本原則に基づいて T_C を計算する試みは^{175, 176}、計算された T_C が実験結果と大きく異なる場合があり、成功しているとは言い難い。改善されたモデルが必要とされる。

$T_C > 350\text{ K}$ の DMS 実現に向けて

DMS の発見以降、(Ga,Mn)As のような既存の素性のはっきりした DMS においては、格子置換する磁性不純物組成を増加させるための研究結果として、それらのキュリー温度は向上した^{176, 177}。半導体中の磁性元素の固溶度の上昇と自己補償効果を抑制するための更なる研究が、 T_C を向上させている¹⁷⁸。変調ドーピングとデルタ・ドーブ磁性構造を同時に用いるといった、より革新的な手法の研究も進められている¹⁷⁹。高い T_C を持つ DMS を達成するためのもう一つの手法は、GaN、AlN、ZnO、TiO₂ のようなワイドバンドギャップ半導体を母体とする窒化物、酸化物に、Fe、Co、Ni、Mn、V 等の 3d 遷移金属不純物をドーブすることである。これらの材料においては、磁性スピン間の長距離相互作用が無いので、高い磁性不純物濃度が必要とされる^{175, 180, 181}。観測された強磁性秩序が内因性のもので、キャリア媒介の交換相互作用によって生じているものかを、しっかりと確認するためには、磁氣的析出物を持っている可能性を注意深く除外する必要がある^{182, 183}。

磁性イオンの不均一な分布が理論的に研究され¹⁸⁴、いくつかの DMS において観測されている^{185, 186, 187}。磁氣的に濃い領域はナノメートルの大きさを持ち、しばしば母体半導体材料と同じ結晶構造を持つ。このナノスケールの相分離は、荷電状態によって制御されることが示唆されている¹⁸⁷。非磁性半導体に強磁性材料をモニタリングに集積する取組みにおいては、半導体母体と同じ結晶構造を持つ強磁性材料が調査されている。これまでに、分子線エピタキシーによって成長された閃亜鉛鉱型 CrAs と CrSb は 400 K 以上で強磁性を示すことが確認された^{188, 189}。

MnGe のナノ構造は $T_C > 400\text{ K}$ を持つことが示され¹⁸⁶、それはサイズ効果を示唆しているように思える。更に、MOS を用いた同様の構造の電氣的制御も、サイズの重要性を示唆する¹⁹⁰。明らかに、課題は、これらのデータを再現し、これらの効果の理解を深めていくことにある。

複合金属酸化物 (COMPLEX METAL OXIDES)

複合金属酸化物は、大雑把には、その酸化物中に遷移金属だけを含んでいる単純酸化物と、遷移金属に加え、アルカリ土類金属(周期表の IIA 族)や希土類金属(ランタノイド)を含んでいる複合金属酸化物に大別され、複合金属酸化物として、例えば、ペロブスカイト型酸化物等を挙げることができる。この複合金属酸化物の機能および特性は、含まれている遷移金属の種類によって異なり、また、酸化物を構成している金属元素同士の組成比や酸素量の変化によって大きく影響を受ける。また、これら酸化物に水素を拡散させることも可能で、材料および界面の機能や特性が、この水素の拡散によって大きく変化する。この複合金属酸化物は、その強誘電性や電気抵抗の変化等を利用した不揮発メモリーや、高誘電率キャパシタ等、様々な形で応用される可能性を持つとともに、誘電性(電気分極)と磁性(磁気分極)の結合(電気磁気効果等)を用いた、新しいメモリー素子や論理演算素子へ応用される可能性ももっている。最近、これらの酸化物で形成される接合界面においても、同様の複合物性が見いだされてきており、全く新しい新規な論理演算素子等への応用の可能性も挙がっている(表 ERM8)。

Table ERM8 Potential Applications and Challenges for Complex Metal Oxides

APPLICATION	POTENTIAL MATERIAL VALUE	KEY CHALLENGES
FE FET	Static polarization	Control of defects and interfaces during fabrication Degradation of materials properties during use
Fuse-antifuse Memory	New high density memory cells	Reliability of the fuse mechanism
High Performance Capacitor	High dielectric constant	Dielectric constant decreases with thickness(<150 nm)
Spin Tunnel Barriers	See Spin Materials section	See Interfaces section
Novel Logic Devices	Strongly correlated electron state materials and heterostructures: novel coupling of electric and magnetic properties	Identification of dynamic properties compatible with logic applications Control of stoichiometry, vacancy concentration, and stress Material compatibility with CMOS processing

電氣的性質に与える格子欠陥の影響 (ELECTRICAL PROPERTIES AND DEFECTS)

複合金属酸化物の電氣的性質は、ほとんどの場合、非常に大きなバンドギャップをもった半導体と同様で、酸素欠損や水素の拡散によって大きく影響を受ける。酸化物中の酸素量(欠損量)は、材料形成時の温度と酸素分圧から決定されるため、材料形成時の酸素分圧が低いと酸素欠損は増加する。酸素欠損はドナーとして、またはキャリアのトラップとして作用し、電気伝導性に大きく影響を与える。同様に、酸化物中に拡散した水素も、材料によるが、正または負の電荷源になる¹⁹¹。酸素欠損等の格子欠陥は、誘電性にも影響を与え、酸素欠損があると強誘電体内部の漏れ電流が増加してしまう。

接合界面に与える格子欠陥の影響 (ELECTRICAL INTERFACES AND DEFECTS)

接合界面に欠陥があると、フェルミ準位のピン止めが起きて¹⁹²、接合を形成している材料間の仕事関数の違いから単純に予想される場合と異なり、バンドのオフセットが起こる。接合形成時に生じた酸素欠損や水素の侵入等は、バンドギャップ内でのフェルミ準位のピン止めを起こすので、キャリアのトンネリングがより起こりやすくなり¹⁹³、デバイス作製上好ましくない。この点については、「界面とヘテロ界面」の章で詳述する。

メモリー材料 (MATERIALS FOR MEMORIES)

複合金属酸化物は、強誘電体 FET (FeFET)、イオン、ヒューズ・アンチヒューズなど、状況に応じて、様々な形式のメモリーとして研究開発されており、Emerging Research Devices、「メモリー」の章で詳述する。これらのメモリーでは、材料や動作メカニズムがそれぞれ異なるものの、共通して言えることは、材料や界面を構成してい

る各金属元素の組成比や酸素欠損等が、特性に大きな影響を与えるということである

強誘電体ランダムアクセスメモリー (FERROELECTRIC RANDOM ACCESS MEMORY (FEFET MEMORY))

FeFET メモリーは、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) 等の強誘電体材料の電気分極を利用しており、あるしきい値以上の電界を印加すると、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 薄膜中の Ti イオンが変位し、この Ti イオンの上下の変位をデータとして記憶させる形式をとっている。この、鉛、ジルコニウム、チタニウム、からなるペロブスカイト型酸化物の他、ストロンチウム、ビスマス、タンタル、からなる層状酸化物 ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, SBT) も強誘電体材料として有名で、FeFET メモリーに用いられている。FeFET メモリーにおける解決すべき最大の問題点は、電界印加サイクルの結果生ずる分極疲労(分極の低下)である^{194, 195}。この分極疲労には、強誘電体材料とシリコンおよび電極との界面の影響が重要になる。この点については、[Emerging Research Devices](#) を参照されたい。

FeFET メモリーは、シリコン基板上に形成された強誘電体膜とその上部に形成される電極からなっている。シリコン基板と PZT, SBT の間には、安定な界面を作るため、通常、誘電率の高いバッファー層が設けられるが、このバッファー層は動作電圧の増大をもたらし、寿命の低下に繋がる¹⁹⁶。上部電極には、耐久性の高い金属(白金 (Pt)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru) など)あるいは電気伝導性の高い金属酸化物(酸化イリジウム (IrO_2)、酸化ルテニウム (RuO_2) など)が用いられる^{194, 197}。しかし、前者は、強誘電体膜への水素の拡散を促進する、後者は、強誘電体膜中での漏れ電流を増加させる、という欠点がある。最もよく研究されてきた電極は、Ti 層を介した Pt 電極であるが、プロセス温度が高いため、Ti が TiO_2 に酸化される、Ti と Pt の相互拡散が起きる、などから、強誘電体-電極間界面の劣化が起きやすい¹⁹⁸。電極に Pt を用いた PZT の場合、良好な分極特性と低い漏れ電流を実現できる一方、分極疲労が著しく増加する。酸素欠損に由来する分極疲労を改善するため、Ti 層のかわりに、酸化イリジウム (IrO_2)、酸化ルテニウム (RuO_2) などの電気伝導性の酸化物を用いた場合¹⁹⁹、今度は、漏れ電流が増加してしまう。良好な分極特性、低い漏れ電流、分極疲労の低減のために、したがって、電気伝導性の酸化物 (IrO_2 , RuO_2 等)を介した Pt 電極(膜厚 10nm)が用いられるようになってきている^{198, 199}。

ヒューズ・アンチヒューズメモリー (FUSE ANTI-FUSE MEMORIES)

最近、様々な遷移金属酸化物において、電気抵抗の変化を用いたメモリー効果が見いだされ、低電圧動作の高密度不揮発メモリーに繋がる期待がもたれている。電気抵抗の高い OFF 状態では、欠陥を介したキャリアのホッピングやトンネリングなどによる電気伝導が起き、一方、電気抵抗の低い ON 状態では、メカニズムは明らかではないが、1). 欠陥を介した電気伝導、2). 酸化物中にランダムに生じたフィラメンタリーな伝導経路、などが挙げられている。1). の場合、金属電極のフェルミ準位がピンニングされ、酸素欠損等のドナータイプのトラップ準位と一致し、ON 状態の伝導が起きるとしている²⁰⁰。従って、酸素欠損の形成および制御が不可欠になる。さらには、金属電極と酸化物の間に適当な層を形成することによって、フェルミ準位のピンニング状態を変化させることも可能である。2). の場合、酸化物中に銅等の金属がドーピングされており²⁰¹、高電圧の印加により、単数または複数の伝導性フィラメントが酸化物中に形成される一方、電圧を逆方向に印加すると、この伝導性フィラメントは壊されるとするものである。この場合、OFF 状態における漏れ電流を低く抑えるため、欠陥のない酸化物を用いることが望ましくなる。また、電圧や電流密度の変化により酸素の移動が起きることによって、電気抵抗が変化することも考えられる²⁰²。ドーパントの移動度は、スイッチング速度に影響するので、母体酸化物とドーパントの組み合わせが重要になる。ドーパントをメモリーセル内部にとどめておくため、横方向への拡散を防ぐ障壁が必要になる可能性もある。上記いずれの場合においても、酸化物中の酸素欠損量および金属元素の組成比の制御が最も重要である。

高誘電率材料 (HIGH DIELECTRIC CONSTANT (K) MATERIALS)

高性能のキャパシタに要求されるものは、1). 高い静電容量密度、2). 静電容量の電圧に対する線形性が

すぐれていること、3). 静電容量の温度依存性が小さいこと、4). 静電容量の周波数依存性が小さいこと、等の他、高耐圧性能、低コスト、などである²⁰³。高誘電率材料における問題点は、膜厚や結晶粒の低下に伴う誘電率の低下である。BaTi₄O₉ キャパシタの場合、膜厚が 50 nm 以下になると、誘電率が著しく低下することが明らかにされている²⁰⁴。この誘電率の膜厚依存性は、膜圧によって素子をスケールしていく際、非常に重要になる。BST (Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃) では、膜厚が 950 nm から 145 nm になると、誘電率が、1/5 から 1/10 にまで低下してしまう²⁰⁵。

MIM(金属(電極)-絶縁体-金属)構造のキャパシタにとって重要な点は、印加電圧に対する静電容量の線形性である。基本的な問題だが、誘電体内部の分極は、印加電圧に対し、厳密に線形に変化するわけではない²⁰⁶。静電容量の低下との釣り合いを考慮しながら、静電容量がより高い電圧まで線形変化する材料をさらに探索していく必要がある。

結論として、以上を解決していくために最も必要とされることは、欠陥のないほぼ完璧な絶縁膜を形成することである。しかし、成膜中の酸素分圧に限界がある等の点から、完璧を期すことは現実的には難しい。金属-絶縁体界面の形成技術は非常に重要で、バンドギャップ内部に生成された準位は、金属電極のフェルミ準位のピン止めを起し、障壁の高さを変化させてしまうからである。所望の特性を備えた高誘電率材料を開発するためには、これらの現象の基礎的な理解が重要である。

強相関電子材料 (STRONGLY CORRELATED ELECTRON STATE MATERIALS, SCES)

強相関電子材料では、スピン、電荷、結晶格子、軌道、それぞれの自由度が複合するため、例えば絶縁体から金属への変化に際し、反強磁性から強磁性への変化が同時に伴われたりするケースが多い。また、これらの材料で形成された接合界面においては、電荷移動の結果、新しい機能や特性が示される場合があり、強磁性材料との接合界面では、誘電性(電気分極)と磁性(磁気分極)の複合物性を引き出すことができる。ほとんどの既存の応用に対しては、高温超伝導、超巨大磁気抵抗(Colossal Magnetoresistance (CMR))、強誘電体メモリの比較的ゆっくりしたプロセスが採用されている。今後解決すべき問題は、このような特性を巧く制御して、新しい論理演算素子にふさわしい動作速度を達成できるかどうか、ナノメートルスケールで高密度化できるかどうかなどにある。また、情報処理技術における要素素子となるためには、スイッチ速度、スイッチに必要な電圧、ダイナミクス、サイズ効果などのパラメータを定量的に評価していかねばならない。さらに、電荷(半導体エレクトロニクス)、電荷とスピン(スピントロニクス)、そして格子と軌道の自由度によって引き起こされるこれら様々な特性は、さらなる新奇な特性の起源となる金属相と絶縁体相の競合を生じせしめるものである。[詳細は Emerging Research Devices での対応する章を参照されたい。](#)

強相関電子材料では、すでに述べたように、スピン、電荷、軌道、それぞれが互いに複合した機能を示すことが特徴で、動作温度は低いものの、外部磁場や電場の印加によって電気伝導度及び磁性に劇的な変化がもたらされる場合もある^{207, 208}。ペロブスカイト型マンガン酸化物等では、酸化物を構成している金属元素の組成比を緻密に制御すると、伝導バンドの実効的なバンド幅を制御することが可能になる。この結果、反強磁性絶縁相、スピングラス絶縁相、強磁性金属相の 3 相の安定性を制御でき²⁰⁹、この3相の間の競合を利用して、超巨大磁気抵抗や電場による巨大抵抗変化(Colossal Electro Resistance (CER))を引き出すことができる²¹⁰。

オービトロニクス (*orbitronics*) は、遷移金属の d 軌道を、固体中を波として伝搬していく軌道波 (*orbiton*) として捉え、d 電子の混成状態の変化を通じて、電流やスピンの状態を制御していくというものである。軌道波は、LaMnO₃ の場合、フォノン周波数の数倍にあたる領域で、ラマンスペクトルに現れてくるピークとして観察される²¹¹。軌道波を生成するためのエネルギーやダイナミクス、電場による軌道波の制御等については、今後の課題である。

スピン-軌道相互作用から導かれる重要な物理量の一つに、トロイダルモーメントがある。トロイダルモーメントは、電気分極と磁化(磁気分極)の外積で表され、 $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ のような材料で示される非線形カー回転などの電気磁気効果の大きさに影響する²¹²。このような電気磁気効果の光学応答を利用した、新しいデバイスの可能性も挙がっている。この光学応答を用いると、強相関電子材料で形成された接合界面の磁性を調べることも可能である²¹³。

磁氣的にフラストレーションのある系などでは、自由エネルギーが最も低い一つの絶対安定相が形成されるよりは、ほぼ等しい自由エネルギーを持った状態が多数存在できるようになる。強誘電性と強磁性が一つの物質に共存しているマルチフェロイックス系材料では、外部磁場の印加により電気分極を発生させたり、電気分極の方向を変化させたりすることができる²¹⁴。ペロブスカイト型マンガン酸化物、 TbMnO_3 の場合、磁場の印加による巨大な誘電率変化や電気分極のフロップなどが見いだされている。磁氣的にフラストレーションを持っている系における上記のような機能は、電気磁気効果を利用した新しいメディアに繋がる可能性がある。

強相関電子材料を用いたヘテロ接合界面 (STRONGLY CORRELATED ELECTRON STATE HETEROINTERFACES)

強相関電子系材料を用いた接合界面は、新しい機能を示すデバイス等に利用できる可能性がある。例えば、絶縁体である LaAlO_3 と SrTiO_3 の接合界面においては²¹⁵、ゲート電圧の増加に伴い、電気伝導性が劇的に変化する。このとき、抵抗率は 10^7 にわたって変化し、ヒステリシスが伴われる。このような接合界面を作り出すために、4-6 ユニットセルの LaAlO_3 層が必要とされることもわかってきている^{216, 217}。

LaAlO_3 と SrTiO_3 の接合界面では、ゲート電極を含む FET 構造を精確に形成した結果、 $R_{\text{on}}/R_{\text{off}} \sim 10^7$ が達成されたが²¹⁷、この抵抗変化には長い時定数を要することから、この現象が酸素欠陥等の欠陥の生成や移動と関係している可能性もある。また、厚い絶縁性の基板を用いているため、スイッチングに必要な電圧が非常に高くなっている (60-100 V)²¹⁷。しかしながら、このような伝導性界面の生成、消失に必要とされる局所的な電場などを解明していくことが重要である。電場による抵抗のスイッチング現象は、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 上に、 $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 膜(膜厚数 nm)を成長させた場合にも見いだされている²¹⁰。また、 LaMnO_3 , SrMnO_3 を、それぞれ 6, 4 ユニットずつ相互に積層させた超格子薄膜では、等価な組成のバルク材料の場合と比べ大きく異なった特性を示すことも明らかにされている²¹⁸。以上については、界面における新しい機能の発現を担っている基本的なメカニズムや、界面における歪みや酸素欠陥の役割を明らかにしていくことが重要になる²¹⁹。酸化物を用いた接合界面の特性とその制御等については、「界面とヘテロ界面」の章で詳述する。

上述したような接合界面での電荷、静電ポテンシャル、磁性の様子を、同時に観察するためには、新しい計測技術が必要になってくる。ナノメートルスケールで強誘電体界面を観察するため、測定プローブを材料表面にわたって広範囲にスキャンさせる方法があるが、スピンの状態をふくめた磁氣的な性質もカバーできる必要がある。これらについては、「計測」の章で詳述する。^{220, 221, 222}

【訳者注:脚注 191 は 192 と考えられる。】

【訳者注:脚注 204 は 191 と考えられる。】

【訳者注:脚注 205 は 204 と考えられる。】

【訳者注:脚注 206 は 205 と考えられる。】

【訳者注:脚注 210 と 218 は同一。】

界面とヘテロ界面(INTERFACES AND HETEROINTERFACES)

界面は、低次元ナノスケール材料と素子に、電荷とスピンの通路を供給し、また障壁としての役目もする。界面は、それらの特性が、動作を支配し、特にナノスケールにおいて電子素子の信頼性を制限するので、長期的に重要である。電気的特性及びスピン特性に対する、界面物質構造と合成ナノ構造の相関を理解することが大事である。同様に、信頼性を制御する界面因子の基本的な物理的及び化学的機構が理解されるべきである。

ここで考慮される界面のタイプには、オン-チップ素子、配線構造、電気的及び熱機械的制限を持つパッケージが含まれる。本節は、界面構造制御、組成、種々の探求素子タイプに対しての特性に関わる、鍵となる問題点と課題をまとめる。各素子タイプに対しての主要な問題点は、ヘテロ構造界面(半導体-半導体、酸化物-酸化物、有機物-有機物)、コンタクト(電気的及び磁氣的)、誘電界面(保護膜、障壁、高誘電率誘電体、低誘電率誘電体界面)として系統づけられた。本節で議論される界面の最近の研究では、界面に備わる急峻な組成、相、バンド変化のいくつかの不都合な効果を改善するために、制御界面分子単層の利用に重きがおかれてきた。[ERDの章](#)を参照。

ヘテロ界面

ヘテロ構造界面に対して、電荷及びスピンの移動、輸送、変調の制御は、界面バンド曲がりがある際に電子バンド構造が適切にアラインされること、かつフェルミ準位をピン止めする欠陥が生成されないこと、を必要とする。更に、材料の格子不整合もしくは他の要因によって生じ得るあらゆる歪み効果が制御されねばならず、何故ならそれらは材料の電気的特性を変え得るからである。一般的に、ナノスケールのヘテロエピタキシャル膜の界面厚さに対して、膜は弾性的に歪んだままで、ミスフィット欠陥の形成を通しての歪みの解放がない。この程度の歪みにおいても、膜の電気的特性は影響を受け得る。

化合物半導体もしくは複合金属酸化物に対して、界面における化学量論比が制御されなければならず、それは組成と歪みが電気的特性を変え得るからである。半導体ヘテロ構造に対して、キャリア輸送は、フォノン散乱と、トポロジカルな粗さ、ヘテロエピタキシャル弾性応力と欠陥による界面散乱によって影響を受ける。ナノスケール長に対して、キャリアのダイナミクスは、バルク材料に典型的な散乱長の範囲内にあり、ボルツマン統計に従う粒子というよりは電磁波として取り扱われるべきである。

複合金属酸化物の場合、応力は片方の材料の結晶構造の変化を生じさせ、特性に大きな変化を生じさせる。更に、複合金属酸化物の特性は化学量論比と空格子欠陥濃度に依存するため、各材料とその界面における酸素空格子点濃度を含めた正イオンと陽イオンの化学量論比の制御が必要とされる。これらの材料とそれらの界面において、 $1E10 \text{ cm}^{-2}$ 程度までの酸素空格子点の特性評価は非常に困難であり、このことが界面における空格子点の役割の解析を困難にしている。また、中性化空格子点中の原子状水素[H]の役割が、念入りに理解されるべきである。化学量論比に関するものとは別に、インターファクタント複合層の利用による酸化物ヘテロ構造界面のバンド・オフセットの制御が報告された²²³。有機物-有機物ヘテロ構造に対して、電荷輸送層は、比較的大きな分子距離を横切ってボンディングとパイとシグマバンドへの配座変化を必要とし、不純物効果は最小限であるようにされなければならない²²⁴。

電気的コンタクトとショットキ障壁

電気的コンタクトに対して、能動材料への電荷を注入するために必要とされるエネルギーが重要になり、それは、界面状態もしくは界面反応が生じない際には、能動材料のエネルギー・バンドへの金属仕事関数のアライメントによって決定される。半導体素子へのオーミック・コンタクトを得るために、半導体の縮退ドーピングが低抵

抗コンタクトに用いられてきたが、素子がナノメータ・スケールに近づくにつれて、電氣的コンタクトは縮退ドーピングなしの半導体コンタクトで形成される必要があるだろう。縮退ドーピングが出来ないということは、半導体ナノワイヤへの信頼性のあるコンタクトの形成に対する課題をもたらす。炭素ベースの構造の場合、分子、ナノチューブ、黒鉛のいずれにおいても、高いコンタクト抵抗もしくは高いトンネル障壁が、素子における電氣的性能もしくは配線への応用を制限しかねない。カーボン・ナノチューブ FET に対して、コンタクト抵抗はゲート電圧によって変調される²²⁵。故に、界面ボンディングとそれが界面の電氣的特性と障壁を如何に制御しているのかを理解することは重要である。例えば、カーボン・ナノチューブへの中間アミド・リンカーの利用は、コンタクト金属の堆積被覆に影響を与えることが示されている^{226, 227, 228}。また、ナノスケールにおいて、双極子モーメントと電荷遮蔽が、界面もしくはその近傍で生じるが、それらのコンタクトの振る舞いへの影響は殆ど理解されていない。

複合金属酸化物の場合、金属は酸化物と反応してはいけない²²⁹。酸素空格子点と水素はコンタクトの特性を大きく変え得る。これは素子構造の使用可能年限の間にわたって特に重要となり、水素近傍の電界は電氣的性質に影響を与えることがある。これらの界面における空格子点濃度と水素の検出は極めて難しく、それらの界面形成と信頼性における役割を決定する能力に限界をおいている。ある場合においては、金属は、酸素及び酸素空格子点と相互作用可能な原子状水素の形成に触媒作用を及ぼし、界面の振る舞いを変える。原子状水素のこの形成は、これらの材料に基づく素子の故障モードに関連すると信じられており、原子状水素の形成に触媒作用を及ぼす金属は僅数のものによるだろう。不要な化学的及び電氣化学的振る舞いに加え、金属-誘電体界面は、通常、界面電荷と汚染効果に関連する双極子効果を示す。

強誘電体-酸化物界面におけるもう一つの問題点は、堆積された酸化物の結晶構造への下部コンタクトの影響と、結果として生じる強誘電体特性の劣化である。更に、金属の付着性と金属の強誘電体酸化物への拡散の問題が重要となることがあり、界面付着促進物と Pt と強誘電体酸化物の間の Ti や導電性酸化物(IrO_2 と RuO_2)中間層のような拡散障壁が開発されている。導電性酸化物は、高リーク電流損失における強誘電体疲労も改善する²³⁰。

金属-有機物界面に対して、コンタクト特性は、金属が有機物の上に堆積されるか、もしくは有機物が金属の上に堆積されるかによって決定されることがあり、それは金属堆積プロセスがより強力で、有機物材料へダメージを与えることがあるからである。課題は、信頼性と繰り返し特性を持つ低インピーダンスの上部コンタクトを製作することである。界面エネルギー障壁は、分子混成、有機物の最高占有分子軌道と最低非占有分子軌道 [HOMO と LUMO]準位への金属仕事関数の整合、双極子エネルギー障壁、のような種々の要因によって決定される^{228, 231, 232, 233, 234}。あらゆる制御されていない界面の化学的性質は、コンタクトの変質のし易さを導入し、透明有機物 FET と LED のような素子の性能に影響を与える。界面組成の制御に加えて、界面における分子配座制御は、コンタクトの電氣的特性を決定する重要な因子である^{235, 236}。分子膜を通る電流は、分子の軸方向と界面に垂直方向の間の角度に依存して、一桁以上の大きさで変化する。これは、共役分子を通る電子の輸送を決定する p 束縛軌道の強い指向性特徴の結果である。

スピン注入もしくはスピントラップ界面

スピン注入界面には二つの基本系がある: 1) 非磁性金属上の強磁性金属と、2) 非磁性半導体上の磁性半導体である。鍵となる物理過程は、磁性金属もしくは磁性半導体から非磁性半導体へのスピン偏極電流を注入すること、もしくは選択的に特定のスピン方向を持つ電子を抽出すること、を必要とする。多数の界面欠陥がある場合でもスピン反転の効率は低いので、界面欠陥密度は FET もしくはレーザー・ダイオードと同程度まで低くされる必要がないことが分かっている²³⁷。故に、スピン反転散乱は、界面欠陥密度が比較的高くなる迄、問題にならない。エピタキシャル系における電子輸送に対して必要とされるバンド・アライメントに加えて、スピン輸送においては、材料のスピンバンドの対称性がアラインする必要がある、使用可能な材料の組み合わせの選

択を狭める。バンドの対称性が似ていることから、磁性ドーピングされた半導体とドーピングされていない半導体の間のヘテロ界面は、高注入効率を持つことが実証されたが、低いキュリー温度のため、これらの系は現在のところ低温でしか動作しない。鉄(Fe)と鉄-コバルト(Fe-Co)は、IV 族と III-V 族半導体との良いスピン-バンド対称性を持つが、それらは半導体よりかなり高い伝導率を持ち、強磁性金属と半導体の間にショットキ障壁もしくはトンネル障壁のいずれかを形成する必要がある²³⁸。強磁性金属と半導体のショットキ障壁が非常に薄くなければならず、他の材料の絶縁障壁と直列にすることがある。エピタキシャル金属-半導体の場合、トンネル障壁のバンドは金属と半導体のバンドをアラインし、かつそれらと整合するスピン対称性を持たなければならない。エピタキシャル Fe/MgO は、これらの制限を満たす、現段階での最適選択がなされた界面材料と思われる²³⁹。適切なバンド・アライメントに加えて、究極に制御された障壁厚と非常に小さい界面粗さを持つトンネル・スピン・フィルタが必要とされる²⁴⁰。

誘電体界面

ゲート誘電体と金属-低誘電率誘電体のような誘電体界面对して、主要な課題は、界面において所望の電気的特性を保つための、誘電体特性の制御である。高誘電率誘電体に対して、電氣的振る舞いを劣化させる、不要な化学的反応と化学量論比の変化が生じ得る。低誘電率誘電体に対して、非常に低い弾性係数、低付着エネルギー、それらによって結果される金属のエレクトロマイグレーションの増加による、界面付着応力効果が重要となる。一つの改善法は、分子単層を利用することにより Cu-低誘電率誘電体界面強度を 6 倍に増加させることであり、そこでは、分子の一端が Cu と結合するための硫黄終端を持ち、他端は誘電体と結合するためのシロキサン・ブリッジを持つ²⁴¹。

強誘電体酸化物-半導体界面对して、欠陥は、電荷捕獲により、疲労として知られる分極の損失を生じ得る。誘電体界面バッファが界面特性の改善と劣化の低減のために調べられている²³⁴。しかしながら、大きな動作電圧が必要とされ、電荷保持時間が短くなる。

パッケージ界面

パッケージ界面は、電気インピーダンス、熱機械的応力、熱移動特性を支配する。主要な改善機会は、界面数を最小限にし、かつ電氣的、熱的、応力的効果を最小限にするようにそれらを配置する、パッケージ設計にある。界面制御は将来のパッケージの性能を最適化するために必要とされる。

表面下界面の測定

表面下界面の測定は、作製、パッケージ、動作の様々な段階を通して界面特性の制御のために重要である。詳細な必要性は計測の埋め込み界面の節で記述される。

埋め込み界面の電子とスピン特性のモデリングは、将来の素子、配線、回路を設計するための適切な基礎を与えるために必要である。特に、モデリングは、外乱のない界面特性を決定するために、プローブ-標本間の相互作用を分離するために必要とされる。界面化学ボンディング、相互拡散、反応性、物理散乱機構、機械的付着エネルギー、電荷/スピン注入振る舞いのような現象がモデル化され、将来の CAD の性能に備えられる必要がある。

環境・安全・健康(ENVIRONMENT, SAFETY, AND HEALTH)

新探求材料は、多岐にわたる応用が期待できる非常に多様な材料となっている。応用の範囲は多岐にわたると予想されるが、以下のように区分可能である。1) 既存の蒸着プロセスを経て、既存の技術によるパターンニングと処理がされた新規材料、2) ウェーハやパッケージや処理過程に組み込まれる新規化学物質、3) 既存の技術で蒸着され、ウェーハ上のレイヤーやパッケージに組み込まれたナノ構造物質、4) 処理過程に使用される、あるいはウェーハやパッケージ構造に組み込まれる粒子や懸濁液中に発生するナノ構造物質。

既存あるいは新規の化学物質が、従来のプロセスによって薄膜や素材が作られる場合には、既存の ESH プロトコールをハザード評価やリスク評価に用いるべきである。粉体液状を問わず孤立した (Free) ナノ粒子が生成するような場合には、その研究はこれらナノ粒子が生体・人体内を移動し、未知の毒性を示すかもしれないという懸念・不安を引き起こす^{242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250}。従って、それらの材料を扱う研究者は、それらの材料への人体の直接暴露の可能性を減じるための慎重な手順を取ることが必須である。半導体と化学品産業界は、ナノ材料の探知と生体との相互作用についての理解を向上するために合同の研究が必要であると認識している。これらの詳細については、オンラインの資料参照のこと。

新規の材料合成法

新規化学物質や材料が、新探求材料の蒸着のために用いられる場合、材料の取り扱いや処理、材料の廃棄や廃棄物処理の際のハザードやリスクを評価するために、既存の手順を用いるべきである。研究者は、新規化学物質と材料を認識し、それらを評価する手順を遵守すべきである。ESH の章参照のこと。

ナノ材料

孤立したナノ粒子が生体内を移動する可能性を示唆する証拠が出始めている。しかし、濃度や用量依存性について解明するため更に研究が必要である。化学的に基板に結合され、構造に埋め込まれたナノ材料やナノ粒子は、孤立したナノ粒子に比して暴露の恐れは非常に低い。一部のナノ粒子は、細胞の炎症を引き起こし、一定の条件下で有害な反応を示すこと、またサイズ依存性については不明な点が多いとの報告がされている。暴露の可能性、暴露許容濃度、ハザード許容量についてさらなる研究が必要ではあるものの、研究者は材料の管理を慎重に行うべきである。研究者は、それらの材料の取り扱いに当たっては慎重な方法を取り、直接暴露を避けるべきである。これらの物質がさらに処理されるときも同様に、研究者は処理の最中に発生するナノ粒子副生成物の研究者への暴露や環境への放出の低減を図らなくてはならない。さらに、ナノ粒子を処理・製造している機器のメンテナンスをする際には、人体への直接暴露を軽減する方法を取らねばならない。最終的に、廃棄物となる場合にも、人と環境への暴露を最小限にするような廃棄プロセスでなくてはならない。

潜在的な環境・安全・健康影響に関する新たな研究の進展に合わせて、研究者と ESH を担当する機関は、潜在的なハザードやリスクに関する知識の蓄積や、リスクを軽減するための新しい技術や方法の開発の経過を把握しておくべきである。予測される暴露を監視し、生体内におけるナノ粒子の動態に影響を及ぼす要因の把握するための装置や、炎症や有害性反応を引き起こす要因に関する幅広い研究が現在進められており、専門誌を通して経過を把握すべきである。さらに、幾つかの団体によって、これらの課題に関する技術刊行物のデータベースの整備も進められている。また、多くの機関がカレント・プラクティスを評価し、これらの材料を管理するためのベスト・プラクティスの開発を行っている。事例の詳細については、リンク先のカレント・プラクティスについての報告書を参照のこと。

ナノ材料と生体内での相互作用の基本的な原理は、同定・理解されているので、ナノ材料は研究過程で評価され、製造工程へも組み込まれており、また製品としても用いられている可能性があるため、階層的なハザ

ードとリスク評価を可能にするように、工夫された手順の開発が求められる。材料の規模の増加に伴って、製造サイクルの全過程において使用されるようになると考えられるので、評価プロセスに考慮すべき事項を付加することが求められるであろう。ナノ粒子の有無を観測する計測は、リスク評価の精度を向上させるために不可欠である。詳細は本章計測の項参照のこと。

研究、技術開発、製品開発、製品応用、製品寿命後の各段階で起こりうる異なる暴露リスクを含む、階層状 (hierarchy) のリスク評価手法の開発が必要である。研究の段階では、管理された環境下であり、関係者も限られ、サンプル数は少ないと考えられる。材料が技術開発の段階に用いられるようになると、使用される材料の量も関係者の数も膨らむと考えられる。そこでリスク評価も、実務機能や、材料の廃棄の問題に対するものをも含むことが求められるであろう。ナノ材料が製品の段階まで進めば、リスク評価には製造、流通、潜在的な消費者、製品寿命、リサイクルを含むことが必要となる。したがって、リスク評価を技術サイクルの各段階を含めたものに拡大する必要がある。この評価には、最新の研究からの知見を含むべきである。研究者には、ハザードとリスクに関する研究の進展に合わせて既存材料とナノサイズの材料の ESH 問題への取り組みを、継続的に向上させることが求められる。

計測 (METROLOGY)

計測(評価・解析)は、サブ nm スケールでの化学組成や構造を可視化、埋め込み界面の構造や特性の評価、nm スケールでの複雑な特性の評価と nm オーダーの構造体における欠陥の濃度や分布を同時に評価当の手法によって、ERM (Emerging Research Material) をサポートするために必要な技術である。ERM 分野に対するさらに進んだ計測技術の議論については、Metrology の章の「新規探索材料およびデバイスに対する計測」というセクションで触れられている。

ナノメートルスケールでの構造／組成のイメージング (IMAGING STRUCTURE AND COMPOSITION AT THE NANOMETER SCALE)

ERM (新規探索材料) は、ナノメートルスケールの構造に集積される可能性が大きい。そのため、計測技術は、軽元素(小さな原子番号の元素)を含む非常に広範囲にわたった複雑な材料の構造や組成を、原子オーダーでの精度を持ちつつ可視化する手段となることが望まれる。さらに、たとえばナノ構造を有する材料や複雑な物性を有する絶縁膜などの複雑な材料も対象として含まれることになる。例えば、カーボンナノチューブのような低次元材料がデバイスや配線の中で用いられることになると、それらの材料が集積された状態(in-situ 構造／組成／配向)に対する計測技術が必要となる。この技術には、パターニングされたゲート電極材料、カーボンナノチューブ上へのコンタクト、および長さ数ミクロン以上のナノチューブ配線の配置およびその制御性に対して精度も持つことが要求される。同様に、従来のリソグラフィ技術を延命させるオプションの一つである自己組織化材料に対しても、パターニングされた材料、例えばブロック共重合体の超薄膜を評価可能な精度の高い手法が必要とされ、さらに前もってパターニングされた構造について、サブ nm オーダーでの精度で、それらの配置(位置)を計測する必要がある。さらに、多くの応用分野が期待されるスピン構造体についても、例えば、強磁性材料／磁性材料について磁性的な特性の影響を切り離して、その構造を精度良く評価する必要がある。

複合金属酸化物(CMO: Complex Metal Oxide)は、幅広い領域に渡って、その応用が検討されている。CMO は、高い絶縁性を有していたり、強磁性的あるいは磁性的な特性を有していたりするが、これに影響されずに、CMO を用いて形成された構造体や CMO 上に形成された他の材料の寸法について、正確に測長する必要がある。最近の材料評価手法における進歩は、こうしたニーズに対して応え続けていく必要がある。こうした評価技術の進歩例の中には、顕微鏡分野における球面収差補正技術、アトムプローブ、走査型プローブ顕微鏡などが挙げられる。X 線および光学の分野においても、薄膜やパターンについての組成および構造についての重要な情報を与える。

埋め込まれたナノ界面の評価 (EMBEDDED NANO-INTERFACE CHARACTERIZATION)

デバイスや配線向けの応用が検討されている ERM は、その他の材料とともに集積される可能性が高く、結果として界面を形成することになる。その界面に対しては、その構造、組成、応力および物性を理解し、制御することが非常に重要である。トランジスタ向けの応用の可能性があるカーボンナノチューブやナノワイヤについては、その他の構造の中に埋め込まれた場合に、終端化された界面およびコンタクト界面の構造や電気的な特性を評価することが非常に困難であるが、非常に重要である。カーボンナノチューブの場合は、形成された界面を可視化することすら、非常に困難である。というのも、プローブとなる電子線が、カーボン原子を検出するのに十分や感度や分解能を有していないためである。ナノワイヤトランジスタについては、直径、曲率が非常に小さいこと、更には表面と界面での結晶方位が異なっていることが素子特性に与える影響(効果)を調べる必要がある。分子デバイスにおいて、分子同士のコンタクトについての構造や特性を評価することは非常に難

しい。なぜならば、断面出し加工のような評価のために必要な前処理は、界面を破壊してしまうからである。また、電気的な特性や界面における結合状態について評価を行うことは、Macromolecule の節で述べられているように、さらに困難であると言える。スピン材料における界面については、界面の両側におけるスピン状態や界面を挟んでのスピン輸送特性を非破壊で評価することが必要とされるだけでなく、これらの評価が間接的(非破壊で)に実施できるようにデバイスを作ることも要求される。複合酸化物は、広範囲にわたる物性、具体的には電気的、磁氣的、分極などを有しており、そのため構造だけでなく、界面における電気特性、および分極、電子状態を評価し、界面状態がそのデバイスの動作にどのような影響を及ぼすのかを理解することが重要である。物理的および電気的な評価方法双方が進歩する必要がある。もし異種材料間に形成されるロバストナノ界面を機能的に発展させる必要があるのであれば、多くの分野における進歩が必要である。加えて、規則的に配列されたテスト構造を使用することも重要視されるべきである。

現在の表面直下に存在する界面の可視化や測定に関する技術は、界面での現象を理解するためには微力であり、また、多くの現状の技術は断面を必要とするために破壊検査となるという問題点を抱えている。これらの技術は、界面の構造評価に極めて効果的であるが²⁵¹、その他の界面特性評価用としても興味深い。

表面直下の界面(サブ表面界面)の測定に用いられる非破壊測定技術の例を以下に示す。

- エネルギー準位のシフトの評価のために内殻光電子分光法²⁵²
- 組成変化の評価のための X 線光電子分光法(XPS: X-ray Photoemission spectroscopy)²⁵³
- 高分解能 X 線回折法
- 機械的な計測のための走査型近接場超音波顕微鏡²⁵⁴
- 水酸基(-OH)イオンのような化学構造変化や基板上に分散されたナノチューブの評価目的での、ラマン分光法や赤外分光法(FT-IR)²⁵⁵
- 電子輸送特性評価のためのバリスティック電子発光顕微鏡(BEEM)^{256, 257, 258}やインピーダンス分光法
- 誘電特性の変化を評価する目的での、分光エリプソメトリやフォースプローブエリプソメトリ
- 分極評価が可能な走査型電子顕微鏡(SEMPA)^{259, 260}
- スピン注入²⁶¹を評価するための非局在電子の検出法やスピン状態の変化を検出する目的での磁気共鳴顕微鏡²⁶²

さらに、nm スケールの対象物および界面からの情報を最大化するための、相関/マルチモード(英語も併記)顕微鏡(correlated, multimodal microscopies)に新たな関心が持たれている。さらに、ナノスケールの構造を認識しながら、それぞれを同時にあるいは非同期で測定する複合手法もある。埋め込まれた界面での電子およびスピン特性のモデリングには、将来の素子、配線、回路のデザインに対する正確な基盤が構築される必要がある。特に微小な変化(perturbation)を受けていない状態での界面特性を決定するために、プローブ/サンプル間の相互作用を分離するモデリングが必要である。

物性マッピング (PROPERTY MAPPING)

広い応用範囲にわたる材料合成の分野における開発を支援するために、大量の低次元材料の物性(特性)を測定およびマッピングできる能力が必要とされている。それは例えば、トランジスタや配線向けのナノチューブやナノワイヤ、液浸技術(リソグラフィ)のための高屈折率ナノ粒子などの材料に対してである。トランジスタへの応用が実現可能なナノチューブは、閾値電圧に対する厳しい制約の下に作りこまれるはずである。ロバストな製造方法の(確立の)ためには、ウェハ全体にわたるバンドギャップの分布をマッピングし、目標とする数値から外れた特性を持つ領域を特定する能力を必要である。蛍光や、その他の分光技術は局所的な化学構造に敏感であるが、これらの手法に取って代わりうる代替技術も必要とされている。同様に、金属的および多層ナノチューブの導電特性の評価については、ある特定の製造方法により、均一で満足しうる品質分布が得られているかどうかを判定できる手法が必要である。このことは、非常に多くの測定技術に進歩が求められていることを示唆している。これらの手法の中には、光、X 線、電子線、イオンビームおよび走査プローブ技術が含まれる。例えば、低次元材料の光学(テラヘルツ領域から真空紫外線領域まで)および低周波域での誘電特性を決め

ることは、素早い光学測定や物性の均一性の測定を可能にするために必須である。もうひとつのニーズとして、広範囲に渡る不均一性のマッピングを可能にする電気特性分野におけるテスト構造の確立である。

スピンおよび電気特性の同時測定 (SIMULTANEOUS SPIN AND ELECTRICAL PROPERTIES)

スピン状態を利用する材料および複合金属酸化物に対しては、nm スケールで電気特性と磁気特性を同時に測定する技術が必須である。これらの材料およびこれらが形成する界面は、電気特性と磁気特性とが相互作用を持ち、さらに、これらの特性は、局所的な材料の欠陥に影響を受ける。走査プローブ (顕微鏡) 技術は、電気特性と磁気特性を個別に測定することが可能であるが、これらのマッピング結果を物理的に関連付けることは困難である。今後、相互作用 (結合) した物性を同時に測定し、加えられた外場の下で磁気特性と電気特性の局所的な相互作用に対して知見を与えうる測定方法が必要とされてくるであろう。

Nm スケールの構造における欠損および欠陥の評価 (CHARACTERIZATION OF VACANCIES AND DEFECTS IN NM SCALE STRUCTURES)

ナノチューブ、ナノワイヤ、スピン材料および複合金属酸化物といった、デバイスへの応用が検討されているナノ構造を有する材料は、大半のものがその特性が、材料中に含まれる極低濃度の欠陥や欠損によって、大きく影響を受ける。カーボンナノチューブを例にとると、局所的にカーボン原子が欠損することで、ナノチューブの電気特性が変化しうる。あるいは (言い換えると)、機能を持たせること (訳者注とする・・・ある官能基を修飾すること) によって、バンドギャップ内に別の (不純物) 準位を導入するカーボン原子の欠損の生成や変性【訳者注: 原文は rehybridization】を促すことになりうる。このような材料に対する微小変化 (perturbation) は、これらの材料の電気的あるいは熱的特性を劇的に変化させる。電気特性、強誘電性、強磁性といった複合金属酸化物の特性は、局所的な酸素欠損の存在によって、大きな影響を受ける。というのも、酸素欠損によって、対称性を変化させ、異なる電子状態を生じさせることになる結晶構造の局所的な歪みを導入されうるからである。例えば、絶縁性酸化物のヘテロ界面において、2次元構造中の酸素欠損によって導電性が向上してしまうという報告例がある。一般的なトランジスタの場合、ドーパント分布における静的な (電圧が印加されていない状態での) 変化が、閾値電圧の分布に変動をもたらす。それゆえ、欠損、欠陥、ドーパント原子の分布をマッピングする測定技術は、将来の新規デバイスを現行のデバイスに取って代わる【訳者注: 文脈が理解しやすいように追加】選択肢にしうる技術として必要とされるであろう。顕微鏡技術の更なる発展に加え、欠陥とその特性との相関を測定し、定量化し、さらに理解するために、その他の物理的な測定技術にも進歩が望まれる。

プローブ/サンプル間相互作用のモデル構築と評価 (MODELING AND ANALYSIS OF PROBE-SAMPLE INTERACTIONS)

電子顕微鏡、走査プローブ、あるいは光学プローブのような、nm スケールでの測定装置では、プローブとサンプル間でそれぞれの状態が大きく相互作用して結果が見られる。これらの相互作用の分離する手法を進展させ、精密に nm レベルでの構造、物性を決めるために大掛かりな調査が必要である。さらに、ナノスケールでの構造、欠陥の局在、電気/磁気/光学特性を評価するために、サンプル-プローブ間相互作用に対するモデル構築も必要である。まず初めに、これらのモデルは、構造や物性を仮定した上で、プローブのシグナルをシミュレートすることに使える可能性が高い。しかし、このモデルを使うには、相互作用を含むシグナルから実際の構造や物性を抽出するアルゴリズムを導き出す必要がある。

低次元材料に対する計測のニーズ (METROLOGY NEEDS FOR LOW-DIMENSIONAL MATERIALS)

カーボンナノチューブに対するドーピング技術、パッシベーション技術、さらにカーボンナノチューブをゲートやコンタクトへの応用に対してのみだけでなく、デバイス内部やチップ上の配線として導入するに当たって、その実現可能性を判断するための新しい計測技術が必要である。ナノチューブを高性能トランジスタ用途で導

入するに当たっては、ウェハ全体にわたって、バンドギャップに対して厳しい制約を課した状態で、金属状態を含まないカーボンナノチューブを正確な位置に成長あるいは凝集させる能力が必要である。この応用技術は、金属ナノチューブと半導体ナノチューブとを容易に見分ける測定技術が必要とされる。このようなデバイスでは、p 型および n 型ドーピングの制御およびゲート構造に対する表面パッシベーションを可能性にするために、ドーパント原子の位置と分布を正確に計測する技術もまた必要とする。ナノドットやナノワイヤを含むその他の低次元材料も、デバイスに使われる可能性がある。これらの材料の物理的および電気的特性を解明するために計測技術を発展させる必要がある。また、これらの低次元材料に対する欠陥や応力の影響を可視化し、定量化する測定技術も発展させる必要がある。励起子(エキシトン)のようなその他の物理現象も新デバイスで利用される可能性が高い。このエキシトンやその他の物理現象に対する計測技術もまた発展させることが望まれている。

ビアに対する計測のニーズ(VIA METROLOGY NEEDS)

ビアへの応用を検討することが適切だとされている単層および多層カーボンナノチューブについては、これらの抵抗率が現行の技術に対する争点となる。ナノチューブは、すでに低抵抗を実現しうる十分な密度を達成し、低抵抗コンタクトの競合となりうることを証明している。ビア内でのナノチューブの密度を測定する方法は、ある特定のプロセス条件が、実効ナノチューブ密度と相関を有するかどうかを判定することを可能にする。走査電子顕微鏡(SEM)は、この密度を測定するために、甚大な時間を必要とする。いったん合成技術が十分なナノチューブ密度を達成したら、その時は、ビア全体にわたる実効コンタクト抵抗やビア内におけるナノチューブの低効率分布を非破壊でその場測定できる技術が必要となるであろう。

自己組織化材料に対する計測のニーズ(SELF ASSEMBLY METROLOGY NEEDS)

リソグラフィの延命策として、あるいは前もって決められた位置および並びでナノ構造体材料を凝集させるために導入される誘導自己組織化材料(DSA: Directed Self Assembly)に対して、その feature の大きさや位置、および前もってパターニングされた構造に対する整合性を評価する計測技術が必要となる。リソグラフィ技術の拡張のために用いられる DSA をベースとしたブロック共重合体(ブロックコポリマー)にとって、feature の大きさ、ライン幅ラフネス、共存する構造体に対する整列度、および欠陥を評価する計測技術が必要となる。しかし、これらは 100nm 以下の非常に薄い有機薄膜であることから、電子顕微鏡による可視化は難しい。また、これらの膜厚は、その寸法が小さくなるにつれて、減少する傾向がある。そのため、例えばヘリウムイオン顕微鏡のような、電子顕微鏡を強化した(拡張した)機能や技法によって、共存する構造体と有機超薄膜との間のコントラスト差を向上させるかどうかを検討すべきである。X 線および光学散乱のような他の手法も、寸法、形状、応力、およびナノドットのような配列構造の場合のそれぞれに対する位置関係のような情報を与える手法として、注目すべきである。

複合金属酸化物に対する計測のニーズ(COMPLEX METAL OXIDE METROLOGY)

複合金属酸化物は、デバイスの ultra high-k(超高誘電率)ゲート絶縁膜材料、実装されたキャパシタ、相転移点近傍に存在すると考えられる電気的および磁氣的に結合した動的転移を利用したロジックデバイスへの応用展開に対するポテンシャルを有する材料である。これらの材料の物性は、酸素欠損²⁶³の有無および濃度、同時にカチオンの化学量論的組成に大きく左右される。現行の計測技術では、均一な薄膜やバルク材料に対しては、酸素欠損やカチオンの化学量論的組成を測定することは可能であるが、これらの項目をナノメータースケールの構造体において計測する技術は、新たに確立されようとしているところである²⁶⁴。さらに、これらの技法は、破壊分析であり、かつ非常に小さなサンプルを準備する必要がある。例えば、球面収差を補正した高分解能 TEM は、シミュレーションとリンクされることで、酸化物単結晶中の単一の酸素欠損を観察することが可能である²⁶⁵。つまり、酸素欠損やカチオンの化学量論的組成を nm スケールで評価でき、nm スケールで電気/磁気特性を評価できる技術が必要とされている。

Nmスケールでの強誘電特性や磁気特性の評価は、走査プローブによる計測技術が適用できる可能性があるが、キャリア濃度については、数十 nm の分解能に限定される。結果として、nm スケールで電気特性や磁気特性のような 2 つ以上の物性を同時に評価することは現状では困難である。また、たとえ電気力(電場由来の力)および磁気力(磁場由来の力)が測定できたとしても、これらの検出シグナルを電氣的／磁氣的プローブから分離し、かつその相互作用を除くために、および電場あるいは磁場の方向や向きを抽出するためのモデルが必要になる。複合酸化物中のキャリアの特性を評価するためには、更なる技術の向上が必要である。電氣的なテスト技術を基盤とするナノプローバーの技術に加えて、磁気光学ホール効果測定では、非接触で複合酸化物中のキャリア特性について測定を実施することが可能である。さらに、電気光学測定は、ウルツ鉱構造中の自発分極とペロブスカイト構造中の強誘電分極との間の界面における相互作用(結合)を測定することが可能である。原子位置の変化を検出する目的でのより進んだ電子顕微鏡の活用についても、検討されるべきである。複合酸化物に対するこれらすべての手法の適用について、これからも多くのより進んだ研究開発が必要である。

実装分野に対する計測のニーズ(PACKAGE NEEDS)

微細実装は、金属／セラミクス／高分子といった異種材料の複雑な集合体であり、これらの材料間における熱膨張係数の違いによって大きな応力が生じる可能性がある。それぞれのパッケージ材料の内部、および各材料間での種々の界面における熱-機械的な応力および歪を実際に使用される条件下、およびスケールで計測できる技術が必要である。

モデリングとシミュレーション(MODELING AND SIMULATION)

次の3つの要因により、ナノテクノロジーにおける材料モデリングはますます複雑になっている。: 1)使用される材料の種類が増え続けていること。(この20年間で3倍以上に増えている。) 2)表面对バルクの比が構造の次元に反比例して増えていること。そして、3)少数の原子の寄与が統計的ばらつきに大きく影響するようになってきていることである。これらの要因は、化学的により異なる性質を持った元素がより小さな次元の中にパックされることに起因している。この結果、バルクで見られた物性とは異なる物性がナノ構造においては見られる。デバイスと材料の振る舞いは、それぞれの電子構造に直結する。このような次元においては、物理的・化学的効果が直接電子構造に結びついてしまい、その結果、電荷によるデバイスもそうでないデバイスも等しく性能と電子構造の相関が強くなり、物理モデリングと数値シミュレーションは非常に重要になっている。その理由は、1)観測された現象を説明するため、2)新規現象を予測するため、3)実験による研究を望ましい結果に導くため、そして、4)計測結果を解釈するため、である。それに加えて、材料シミュレーションを行うことで我々は、機構、製造工程、そして材料の相関の基礎的な理解を得ることができる。

ERM における材料応用のためには、合成、構造そして性質(図 ERM3)に対する基礎的な理解と評価が必要である。デバイス、配線、パッケージング、いずれの目的であれ、新規デバイスの開発過程で使用される新物質を集積する際に、それぞれの部分の相互作用を自然な論理の流れで捕らえることで、これら相互作用の理解が得られる。合成の手法と条件は、狙った物質の構造と組成を決定する。そして構造は物質の性質と性能を決定する。

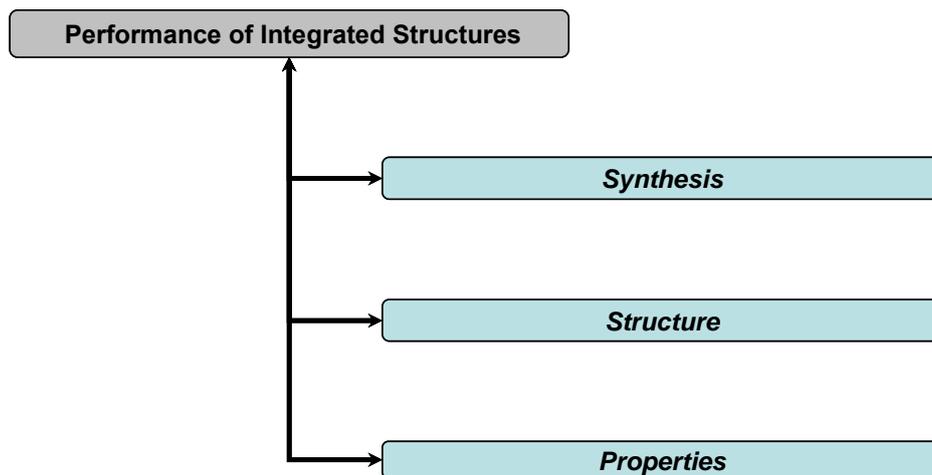


Figure ERM3 統合的材料エマージング研究のパフォーマンスを上げる設計要素

材料合成は、材料の種類と欲しい応用によって決定される。例えば、ナノチューブの成長と化学修飾は、反応管内の化学的・電気的條件と、基板との相互作用で決定される。合成方法によって *in situ* と *ex situ* に要求されることは異なる。モデリングからの視点に立てば、鍵となるのは、プロセスと合成の結果発生する特殊な構造の役割/機構である。例えば、原子層デポジションの工程においては、物理モデルは質量とエネルギーの輸送に加えてガス相・表面化学の問題までをも包括する必要がある。モフォロジーを決定する膜の核形成から引き続いて起こる成長も、モデリングを必要としている。一時的な新物質相の発現に加えて、多くの系においては空間における秩序化を記述する必要がある。(例えば量子ドットやナノワイヤーである²⁶⁶)古典的な核形成や成長の概念はある種のナノスケールの相(訳注:または形状)記憶物質における相変態を十分に記述する²⁶⁷。ナノスケール物質のモフォロジーを制御するには、相の安定性や原子スケールのプロセスのダイナミクスに関する詳細な情報が必要になる。小さな、ナノスケールの系において、原子間力の及ぶ範囲に比べて系のサイズがそんなに大きくない場合には、示量変数や示強変数といった古典的熱力学の概念はもはや通用しなくなるだろう。このような場合には、無限に大きな系の熱力学的極限において成り立つギブスの相の法則を含む古典

的な相転移の概念は成り立たないだろう。^{268, 269} あるナノスケール物質の核形成や成長を制御するためには、このような有限サイズの系における相転移の理論を発展させて相転移のダイナミクスを理解することが避けられないかもしれない。ナノスケールの系で相転移を引き起こすフラグメンテーションを理解し予測することは、統計力学における特筆すべき挑戦課題である。密度汎関数理論(訳注:ここでは電子系の密度汎関数理論とは異なる意味である。),^{270, 271} つまり古典的、あるいは原子スケールの核形成によるクラスターの存在を考えた理論ではなく、物質密度の汎関数に基づく理論が、小さい系における相転移やフラグメンテーションを記述できる道具として研究されなくてはならない。その他のスケールにおけるより詳細は、[Modeling and Simulation](#)の章に譲る。

合成過程は薄膜の構造や組成を決定付ける。材料の物性を予測するためには、構造の評価技術と物理モデリングの両方が必要になる。物質は、結晶化もすれば、ポリ結晶、準結晶、アモルファス、あるいは粘性流体にもなりうる。物質の構造はそれらの振る舞いを決定付ける。²⁷²例えば、(100)方位の膜の電気抵抗は(111)方向のそれとは異なる。現実の構造は理想的な単結晶とは異なり、それゆえそれら物質の完全な評価のためのより進んだ計測技術が必要である。これらの精緻に評価された構造が物理モデルの入力データとして役に立つ。解くことができる問題サイズは限られているので、異なる長さや時間スケールにわたった異なるシミュレーション技術を融合することは、構造を効率よくモデリングするために必要である。

材料の性質は凝集系の電子構造に基づいている。ある与えられた構造の元で、(訳注:電子に対する)シュレディンガーの方程式は、化学的、電気的、機械的、そして熱的性質を決定する。そして、その構造における電子の数によって多次元のシュレディンガー方程式の性質が決定される。通常の凝集系において電子の数は単位体積あたり 10^{23} 個ものオーダーになるので、現実のマクロな系での式の解を得るには以下の2つのうちのひとつのテクニックが必要になる。1) 一体近似を行うことと(あるいは)、2)異なるスケールを記述するそれぞれ異なる手法によるマルチスケールのテクニックを使用することである。

以下に、これらのモデルの階層構造の例を示す。以下のように、異なる物理現象に従ってモデルは異なるスケールを持っている:

1. 先に述べたようにシュレディンガー方程式のセルフコンシステントな解に基づく原子スケールあるいは分子スケールの現象。
2. 力学的あるいは量子論的な手法によるマルチスケールの方法を使うナノ構造の問題。(例えば、デバイス、バリア層を用いた配線など)
3. ゲート酸化膜やバリア層などのような薄膜のスケールは自然におけるメソスケールであり、マクロレベルにおける力学モデルに繋がっている。

ダイやパッケージのようなマクロなスケールでは、さまざまな刺激に対する材料の応答を記述する複合的なモデルに、物質のバルクの性質が用いられる。しかし、ERM 領域では、主眼となるのは、原子、分子、ナノ構造スケールといったトップ3のレベルである。現在、構造の次元は45nmからそれ以下になろうとしているので、このスケールにおける材料の振る舞いは集積化されたときにバルクのそれとは異なることになるであろう。更に、周辺の環境下や加速的使用条件において、デバイスや材料の性能と信頼性を最適化できるために、モデルが電子間相互作用に加えてフォノンの相互作用を含むまでに拡張されることを要求している。他のスケールにおけるより詳細は[ロードマップのモデリングとシミュレーションの章](#)にカバーされている。

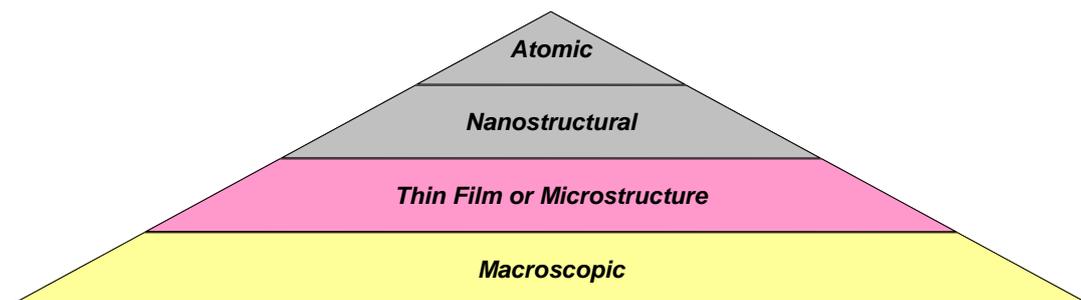


Figure ERM4 材料エマージング研究領域における、モデルの階層構造。

最近の進展にもかかわらず、理論にはたくさんの限界があり、それが定量的な相関にかかわる実際の系への応用への道を閉ざしている。最近の応用では、平衡状態におけるエネルギー、状態密度、反応速度、欠陥の効果、そしてナノ構造や界面を経由する伝導の問題が含まれている。現在までのところ、経験的モデルなら1,000,000個の原子を、密度汎関数理論(DFT)や量子モンテカルロの方法なら1000個の原子が取り扱える。もともと、ある研究者達は *ab initio* な DFT 計算で多くの計算機クラスターを用いれば、百万個の原子が扱えるとデモンストレーションしていることも述べておく。²⁷³量子論的なスケールでは、現在使用可能なモデルへの応用はまだ限界がある。量子論的なモデルで、提示すべき主要な問題は以下のとおりである：

1. 熱平衡状態の計算を可能にするために大きな系へ計算を拡張すること。そして物質の性質とプロセスの温度依存性を理解すること。(このことは、DFT のリニアスケーリング(訳注:オーダーN 法のことと思われる。)かマルチスケールの方法で達成できるだろう。)
2. 金属系、とりわけ遷移金属や内部遷移金属(訳注:ランタノイド系やアクチノイド系の f 電子による遷移金属のこと)。これらは、汎関数をより厳密な技法で検証する必要のある物質である。
3. バンドギャップのより一般的な拡張。現在も、金属用のハイブリッドな汎関数は発展しているが、それがより詳細に評価されなくてはならない。(訳注:バンドギャップの問題は密度汎関数の汎関数形の改良だけでは解決できない、という見方も存在する。)
4. 強い電子相関のある系では、スピン、電荷そして格子の変位間の相互作用を記述してスピン波の伝播などの応用に使えるモデルの発展が必要である。このモデルでは、スピンスイッチと伝播におけるエネルギーの定量的な記述と、速度限界の同定が要求される。
5. 量子力学的モデルを、フェムト秒からマイクロ秒、あるいはそれ以上の現象へとリンクさせることで、実際の合成や輸送現象を追うことを可能にすること。

以前にも述べたように、物質の新しい性質が評価(特定)されたら、より新しい構造や物質間のより複雑な相互作用を探索することが可能になるまでモデルが発達して、ついには新規の材料合成を導くようになることが望まれる。より詳細に評価された構造から得られる実験結果のデータベースが完成すれば、より精度の高いフルに *ab initio* でセルフコンシステントな *reduced mode*(訳注:単純化されたモデルのことと、思われる。)の発展が加速するかもしれない。ナノスケール領域のより定量的な物質特性マッピングのためには、ナノスケール物質同士の相互作用を探索できるレベルにまでモデルが進化することが望まれる。より精度の高い、TEM、AFM、コンダクタンス AFT、ケルビンプローブ AFT、MFM や他の新しい計測技術による構造や物性マッピングが、ナノメートルスケールの材料モデルの進化を助けることになるだろう。

ENDNOTES

¹ T. Durkop, S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer “Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes,” *Nano Lett.* 4, 35-39 (2004)

² A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, “Ballistic carbon nanotubefield-effect transistors,” *Nature* 424, 654-657 (2003).

³ Nihei M., Hyakushima T., Sato S., Nozue T., Norimatsu M., Mishima M., Murakami T., Kondo D., Kawabata A., Ohfuti M., and Awano Y., “Electrical Properties of Carbon Nanotube Via Interconnects Fabricated by Novel Damascene Process”, 2007 IEEE International Interconnect Technology Conference (Burlingame CA, June 406, 2007), paper 11.2.

- ⁴ Berger C., Yi Y., Wang Z.L., de Heer W.A., "Multiwalled carbon nanotubes are ballistic conductors at room temperature," *Appl. Phys. A* 74, 363-365 (2002).
- ⁵ T. Dürkop, S.A. Getty, E. Cobas, and M.S. Fuhrer, "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, 4, 35-39 (2004).
- ⁶ Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J.F. Gibbons, Y. Nishi, H. and Dai, "Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method", *Nano Lett.* 4, 317-321 (2004).
- ⁷ H. Ohnaka, Y. Kojima, S. Kishimoto, Y. Ohno, and T. Mizutani, "Fabrication of Carbon Nanotube Field Effect Transistors Using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Grown Nanotubes," *Japan. J. Appl. Phys.* 45, 5485-89 (2006).
- ⁸ R. Krupke, F. Hennrich, H. Lohneysen, and M. Kappes, *Science* 301, 344-347 (2003).
- ⁹ D. Chattopadhyay, I. Galeska, and F. Papadimitrakopoulos, "A Route for Bulk Separation of Semiconducting from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3370-3375 (2003).
- ¹⁰ M. Zheng, A. Jagota, E.D. Semke, B.A. Diner, R.S. Mclean, S.R. Lustig, R.E Richardson, and N.G. Tassi, "DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes", *Nature Mater.* 2, 338-342 (2003).
- ¹¹ Z. Chen, X. Du, M.-H. Du, C.D. Rancken, H.-P. Cheng, A.G. Rinzler, "Bulk Separative Enrichment in Metallic or Semiconducting Single Wall Carbon Nanotubes", *Nano Letters* 3, 1245 (2003).
- ¹² M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, and M.C. Hersam, "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation", *Nature Nanotechnology* 1, 60-65 (2006).
- ¹³ J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai. "Nanotube molecular wires as chemical sensors," *Science*, 287, 622-625 (2000).
- ¹⁴ S. Auvray, J. Borghetti, M. F. Goffman, A. Filoramo, V. Derycke, J. P. Bourgoin, and O. Jost. "Carbon nanotube transistor optimization by chemical control of the nanotube-metal interface," *Appl Phys. Lett.* 84, 5106-5108 (2004).
- ¹⁵ J. Chen, C. Klinke, A. Afazali, and P. Avouris. "Self-aligned carbon nanotube transistors with charge transfer doping," *Appl. Phys. Lett.*, 86, 123108 (2005).
- ¹⁶ B.M. Kim, T. Brintlinger, E. Cobas, M.S. Fuhrer, H. Zheng, Z. Yu, R. Droopad, J. Ramdani, and K. Eisenbeiser, "High-performance carbon nanotube transistors on SrTiO₃/Si substrates", *Appl. Phys. Lett.*, 84, 1946-1948 (2004).
- ¹⁷ D. Kaminishi, H. Ozaki, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto "Air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors with Si₃N₄ passivation films fabricated by catalytic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, 86, 113115 (2005)
- ¹⁸ C. Berger, Y. Yi, Z.L. Wang, W.A. de Heer, "Multiwalled carbon nanotubes are ballistic conductors at room temperature", *Appl. Phys. A* 74, 363-365 (2002).
- ¹⁹ M. Zamkov, A.S. Alnaser, B. Shan, Z. Chang, and P. Richard, "Probing the intrinsic conductivity of multiwalled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.* 89, 093111 (2006).
- ²⁰ J. Kong, H. T. Soh, A. Cassell, C. F. Quate and H. Dai, "Synthesis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes on Patterned Silicon Wafers", *Nature* 395, 878 (1998).
- ²¹ A. Ural, Y. Li, and H. Dai, "Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces", *Appl. Phys. Lett.* 81, 3464 (2002).
- ²² C. Kocabas, M. Shim, and J. A. Rogers," Spatially Selective Guided Growth of High-Coverage Arrays and Random Networks of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Integration into Electronic Devices", *J. Am. Chem. Soc.* 128, 4540 (2006).
- ²³ M. Nihei, D. Kondo, A. Kawabata, S. Sato, H. Shioya, M. Sakaue, T. Iwai, M. Ohfuti, and Y. Awano, "Low-resistance Multi-walled Carbon Nanotube Vias with Parallel Channel Conduction of Inner Shells", *IEEE IITC*, 234 (2005).
- ²⁴ J. Westwater, D.P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, and H. Ruda, "Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction," *J. Vac. Sci. & Tech. B* 15, 554-557 (1997).
- ²⁵ J. Westwater, D.P. Gosain, and S. Usui, "Control of the size and position of silicon nanowires grown via the vapor-liquid-solid technique," *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 36, 6204-6209, (1997).
- ²⁶ D. Wang and H. Dai, "Germanium nanowires: from synthesis, surface chemistry, and assembly to devices," *Appl. Phys. A*, 85, 217-225 (2006).
- ²⁷ S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross, "Germanium nanowire growth below the eutectic temperature", *Science*, 316, 729-732 (2007).
- ²⁸ J. H. Woodruff, J. B. Ratchford, I. A. Goldthorpe, P. C. McIntyre, and C. E. D. Chidsey, "Vertically oriented germanium nanowires grown from gold colloids on silicon substrates and subsequent gold removal," *Nano Lett.*, 7, 1637-1642 (2007).
- ²⁹ K.A. Dick, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, "InAs nanowires grown by MOVPE," *J. Crystal Growth*, 298, 631-634 (2007).
- ³⁰ B. Mandl, J. Stangl, T. Martensson, A. Mikkelsen, J. Eriksson L.S. Karlsson, G. Bauer, L. Samuelson, W. Seifert, "Au-free epitaxial growth of InAs nanowires," *Nano Lett.*, 6, 1817-1821 (2006).
- ³¹ K. Hiruma, H. Murakoshi, M. Yazawa, T. Katsuyama, "Self-organized growth of GaAs/InAs heterostructure nanocylinders by organometallic vapor phase epitaxy," *J. Crystal Growth*, 163, 226-231 (1996).
- ³² S.S. Yi, G. Girolami, J. Amano, M.S. Islam S. Sharma T.I. Kamins, I. Kimukin, "InP nanobridges epitaxially formed between two vertical Si surfaces by metal-catalyzed chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, 89, 133121 (2006).

- ³³ H. He Jr., J.H. Hsu, C.W. Wang, H.N. Lin, L.J. Chen, Z.L. Wang, "Pattern and feature designed growth of ZnO nanowire arrays for vertical devices," *J. Phys. Chem. B*, 110, 50-53 (2006).
- ³⁴ T.Y. Tan, S.T. Lee, U. Gosele, "A model for growth directional features in silicon nanowires," *Appl. Phys. A*, 74, 423-432 (2002).
- ³⁵ H. Adhikari, A.F. Marshall, C.E.D. Chidsey, P.C. McIntyre, "Germanium nanowire epitaxy: shape and orientation control," *Nano Lett.*, 6, 318 - 323 (2006).
- ³⁶ C.X. Wang, M. Hirano, H. Hosono, "Origin of diameter-dependent growth direction of silicon nanowires," *Nano Lett.*, 6, 1552-1555 (2006).
- ³⁷ A.R. Guichard, D.N. Barsic, S. Sharma, T.I. Kamins, and M.L. Brongersma, "Tunable light emission from quantum-confined excitons in TiSi₂-catalyzed silicon nanowires," *Nano Lett.*, 6, 2140-2144 (2006).
- ³⁸ E. Tutuc, J. Appenzeller, M. C. Reuter, and S. Guha, "Realization of a Linear Germanium Nanowire p-n Junction," *Nanoletters*, 6, 2070 (2006).
- ³⁹ K.-i. Seo, S. Sharma, A. A. Yasseri, D. R. Stewart, and T. I. Kamins, "Surface charge density of unpassivated and passivated, metal-catalyzed silicon nanowires," *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 9, G69-G72 (2006).
- ⁴⁰ D. Wang, Q. Wang, A. Javey, R. Tu, and H. Dai, H. Kim, P.C. McIntyre, T. Krishnamohan, and K.C. Saraswat, "Germanium nanowire field-effect transistors with SiO₂ and high-κ HfO₂ gate dielectrics," *Appl. Phys. Lett.*, 83, 2432-2434 (2003).
- ⁴¹ M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, "One-dimensional steeplechase for electrons realized," *Nano Lett.*, 2, 87-89 (2002).
- ⁴² M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber, "Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics," *Nature*, 415, 617-620 (Feb. 2002).
- ⁴³ M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, "One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers," *Appl. Phys. Lett.*, 80, 1058-1060 (2002).
- ⁴⁴ L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, and C. M. Lieber, "Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures" *Nature*, 420, 57-61 (2002).
- ⁴⁵ A. Bid, A. Bora, and A. K. Raychaudhuri, "Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter ≥15 nm: Applicability of Block-Grüneisen theorem," *Phys. Rev. B*, 74, 035426 (2006).
- ⁴⁶ Y. Chang, M.L. Lye, and H.C. Zeng, "Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires" *Langmuir*, 21, 3746-3748 (2005).
- ⁴⁷ A. Mallikarjunan, S. Sharma, and S. P. Murarka, "Resistivity of copper films at thicknesses near the mean free path of electrons in copper," *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 3, 437-438 (2000).
- ⁴⁸ M. Ishida, H. Hongo, F. Nihey, and Y. Ochiai, "Diameter-Controlled Carbon Nanotubes Grown from Lithographically Defined Nanoparticles," *Japan. J. Appl. Phys.*, 43, L1356-L1358 (2004).
- ⁴⁹ H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura, and M. Tsuji, "CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter Distribution over Fe/MgO Catalyst and Their Fluorescence Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, 109, 10035-10041 (2005).
- ⁵⁰ D. Kondo, S. Sato, and Y. Awano, "Low-temperature synthesis of single-walled carbon nanotubes with a narrow diameter distribution using size-classified catalyst nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, 422, 481-487 (2006).
- ⁵¹ A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Mat.* 6, 183-191 (2007).
- ⁵² K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, 306, 666-669 (2004).
- ⁵³ E.H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma, "Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers," *Phys. Rev. Lett.*, 98, 186806 (2007).
- ⁵⁴ J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W.A. de Heer, P.N. First, E.H. Conrad, C.A. Jeffrey, and C. Berger, "Highly ordered graphene for two dimensional electronics," *Appl. Phys. Lett.*, 89, 143106 (2006).
- ⁵⁵ B.C. Banerjee, T.J. Hirt, and P. L Walker, "Pyrolytic Carbon Formation from Carbon Suboxide," *Nature* 192, 450-451 (1961).
- ⁵⁶ P.R. Somani, S.P. Somani, and M. Umeno, "Planer nano-graphenes from camphor by CVD," *Chem. Phys. Lett.* 430, 56-59 (2006).
- ⁵⁷ S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets," *Carbon*, 44, 3342-3347 (2006).
- ⁵⁸ Z. Chen, Y.-M. Lin, M.J. Rooks, and P. Avouris, "Graphene Nano-Ribbon Electronics," *P.*, *Cond. Mat.*, 0701599 (2007).
- ⁵⁹ M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, "Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.* 98, 206805 1-4 (2007).
- ⁶⁰ M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 98, 206805 (2007). [55] G. Chumanov, D.D. Evanoff, I. Luzinov, V. Klep, B. Zdryko, W. Conley, P. Zimmerman, "Nanocomposite liquids for 193 nm immersion lithography: a progress report", *Advances in Resist Technology and Processing XXII. Edited by Sturtevant, J. L., Proceedings of the SPIE*, 5753, 847-850 (2005).
- ⁶¹ K. N. Tu, "Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects", *J. Appl. Phys.* 94 (9), 5451-5473 (2003).
- ⁶² B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, 79 (8), 1172 (2001).
- ⁶³ K. J. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley/Interscience publishers, New York (2001).
- ⁶⁴ D. Huang, F. Liao, S. Molesa, D. Redinger, and V. Subramanian, "Plastic-Compatible Low Resistance Printable Gold Nanoparticle Conductors for Flexible Electronics", *J. Electrochemical Soc.*, 150, G412-G417 (2003).

- ⁶⁵ P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multi-walled carbon nanotubes", *Physical Review Letters*, 87 (21), 215502-1 (2001).
- ⁶⁶ S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, D. G. Cahill, "Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon nanotube-composites", *Journal of Applied Physics*, 95 (12), 8136 (2004).
- ⁶⁷ Xu, T.S. Fisher, "Enhanced Thermal Contact Conductance using Carbon Nanotube Arrays", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 29, 261 (2006).
- ⁶⁸ E. P. Giannelis, "Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications", *Applied Organo-metallic Chemistry*, 12, 675 (1998).
- ⁶⁹ D. L. Hunter, K. W. Kamena, D. R. Paul, "Processing and properties of polymers modified by clays", *MRS Bulletin*, 32 (4), 323 (2007).
- ⁷⁰ R. Krishnamoorthy, "Strategies for dispersing nanoparticles in polymers", *MRS Bulletin*, 32 (4), 341 (April 2007).
- ⁷¹ G. M. Wallraff, C. E. Larson, G. Breyta, L. Sundberg, D. Miller, D. Gil, K. Petrillo and W. Pierson, "The effect of photoresist/topcoat properties on defect formation in immersion lithography", *Proc. SPIE XXIII*, 6153, 1M (2006).
- ⁷² R. D. Allen W. Hinsberg, G. M. Wallraff, C.E. Larson, J. Meute, P. Brock, L. Sundberg, T. Chiba, T. Shimokawa, M. Slezak, "Design of Protective Topcoats for Immersion Lithography" *J. Photopolym. Sci. and Technology*, 18, 615 (2005); and R. D. Allen, G. Breyta, P. Brock, R. DiPietro, D. Sanders, R. Sooriyakumaran and L. Sundberg, "Fundamental Properties of Fluoroalcohol-Methacrylate Polymers for use in 193nm Lithography", *J. Photopolym. Sci Technol.*, 19(5), 569 (2006).
- ⁷³ S. Schuetter, T. Shedd, K. Doxtator, C. Van Peski, A. Grenville, S.-H. Lin, D. C. Owe-Yang, "Measurements of the dynamic contact angle for conditions relevant to immersion lithography", *J. Microolith., Microfab., Microsys.*, 5(2), 023002 (22006 ?(Apr-Jun 2006).
- ⁷⁴ D. P. Sanders, L. K. Sundberg, R. Sooriyakumaran, P. J. Brock, R. A. DiPietro, H. D. Truong, D. C. Miller, M. C. Lawson, R. D. Allen, "Fluoro-alcohol materials with tailored interfacial properties for immersion lithography", *Proc. SPIE*, paper 6519-03, (2007).
- ⁷⁵ R. French, H. Sewell, M. Yang, S. Peng, D. McCafferty, W. Qiu, R. Wheland, M. Lemon, L. Markoya and M. Crawford, "Imaging of 32-nm 1:1 lines and spaces using 193-nm immersion interference lithography with second-generation immersion fluids to achieve a numerical aperture of 1.5 and a k_1 of 0.25", *Journal of Microlithography, Microfabrication and Microsystems*, 4(3), 031103 (2005).
- ⁷⁶ A. Whittaker, I. Blakey, H. Liu, D. Hill, G. George, P. Zimmerman and W. Conley, *Proc. SPIE*, 5753, 827 (2005).
- ⁷⁷ G. Gallatin, "Resist blur and line edge roughness", *Proc. SPIE*, 5754, 38-52 (2005).
- ⁷⁸ G. Wallraff, D. R. Medeiros, J. Bucchignano, K. Petrillo, C. Rettner, Martha Sanchez, W. Hinsberg, F. Houle, D. Goldfarb, Karen Temple, C. E. Larson, B. Davis, L. Sundberg, P. Brock, J. A. Hoffnagle, Wu-Song Huang, *Proc. SPIE Advances in Resist Technology and Processing XXII*, 5753, 309-318 (2005).
- ⁷⁹ R. Sooriyakumaran,; T. Hoa, L. Sundberg, M. Morris, B. Hinsberg, H. Ito, R. Allen, W.-S. Huang, D. Goldfarb, S. Burns, and D. Pfeiffer., "Positive Resists Based on Non-polymeric Macromolecules", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 18, 425 (2005) ; and H. Ito, H. D. Truong, S. D. Burns, D. Pfeiffer, and D. R. Medeiros., "Bilayer Resists for 193 nm Lithography: SSQ and POSS" *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 19, 305 (2006).
- ⁸⁰ G.P. Patsis, V. Constantoudis, and E. Gogolides, *Microelectron. Eng.*, 75, 297-308 (2004.); G.P. Patsis, and E. Gogolides, *Microelectron. Eng.*, 83, 1078-1081 (2006).
- ⁸¹ D. Drygiannakis, G. P. Patsis, I. Raptis, D. Niakoula, V. Vidali, E. Couladouros, P. Argitis, and E. Gogolides, *Microelectron. Eng.*, 84, 1062-1065 (2007).
- ⁸² H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, K. Ohmori, M. Sato, H. Komano, *Proc. SPIE XXIV*, 6519, 2G (2007).
- ⁸³ Y. Fukushima, T. Watanabe, R. Ohnishi, H. Kinoshita, H. Shiotani, S. Suzuki, M. Hayakawa, Y. Endo, T. Yamamaka, S. Yusaa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 20, 419 (2007).
- ⁸⁴ M. Wang, C.-T. Lee, C. L. Henderson, Wang Yueh, J. M. Roberts, K. E. Gonsalves, Novel anionic photoacid generator (PAGs) and photoresist for sub-50-nm patterning by EUVL and EBL", *Proc. of SPIE*, 6519, 65191N (2007).
- ⁸⁵ R. P. Meagley, G. Sharma, A. Guptab, "Scissionable bile acid nanostructures for lithography", *Proc. SPIE*, 6517, (2007).
- ⁸⁶ M. Yoshiiwa, H. Kageyama, Y. Shirota, F. Wakaya, K. Gamo, M. Takai, "Novel class of low molecular-weight organic resists for nanometer lithography", *Appl. Phys. Lett.* 69, 2605 (1996).
- ⁸⁷ D. Bratton, R. Ayothi, H. Deng, H. B. Cao, C. K. Ober, "Diazonaphthoquinone Molecular Glass Photoresists: Patterning without Chemical Amplification", *Chemistry of Materials*, 19, 3780 (2007).
- ⁸⁸ R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. R uhe Eds. ; Polymer brushes : Synthesis, Characterization, Applications ; Wiley-VCH : Weinheim (2004).
- ⁸⁹ U. Schmelmer, R. Jordan, W. Geyer, W. Eck, A. G lzh user, M. Grunze, A. Ulman, "Surface-Initiated Polymerization on Self-Assembled Monolayers: Amplification of Patterns on the Micrometer and Nanometer Scale", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 559 (2003).
- ⁹⁰ E. W. Edwards, M. M ller, M. P. Stoykovich, H. H. Solak, J. J. de Pablo, and P.F. Nealey, "Dimensions and Shapes of Block Copolymer Domains Assembled on Lithographically Defined Chemically Patterned Substrates", *Macromolecules*, 40, 90-96 (2007).
- ⁹¹ F. Houle, A. Fornof, R. Sooriyakumaran, H. Truong, D. Miller, M. Sanchez, B. Davis, T. Magbitang, R. Allen, M. Hart and G. Dubois, "Impact of curing kinetics and materials properties on imprint characteristics of resists for UV nano-imprint lithography", *Proc. SPIE*, 6519, (2007).
- ⁹² H. Ito, F. Houle, M. Hart, R. DiPietro, "Vinyl ether resist system for UV-cured nanoimprint lithography", *Proc. SPIE XXIII* 6153, 1A (2006).

- ⁹³ J.L. Pitters and R.A. Wolkow, "Detailed Studies of Molecular Conductance Using Atomic Resolution Scanning Tunneling Microscopy", *Nano Lett.* 6, 390 (2006).
- ⁹⁴ Z.J. Donhauser, B.A. Mantooth, K.F. Kelly, L.A. Bumm, J.D. Monnell, J.J. Stapleton, D.W. Price, Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, "Conductance Switching in Single Molecules Through Conformational Changes", *Science*, 292, 2303 (2001).
- ⁹⁵ Z. J. Donhauser, B.A. Mantooth, T.P. Pearl, K.F. Kelly, S.U. Nanayakkara, and P.S. Weiss, "Matrix-Mediated Control of Stochastic Single Molecule Conductance Switching", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 4871 (2002).
- ⁹⁶ N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R.L. Johnson, A. Elschner, "Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: demonstration of a key energy level alignment mechanism", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 70 (2003).
- ⁹⁷ P.G. Piva, G.A. DiLabio, J.L. Pitters, J. Zikovski, M. Rezeq, S. Dogel, W.A. Hofer, and R.A. Wolkow, "Field regulation of single-molecule conductivity by a charged surface atom", *Nature*, **435**, 658-661 (2005).
- ⁹⁸ D. Geraud, T. Magebitang, W. Volksen, E. E. Simonyi, and R. D. Miller, "New Spin-On Oxycarbosilane Low-k Dielectric Materials With Exceptional Mechanical Properties", Proceedings of the IITC, 8, 226 (2005).
- ⁹⁹ S. Li, Z. Li, D. Medina, C. Lew, and Y. Yan "Organic-Functionalized Pure-Silica-Zeolite MFI Low-k Films", *Chem. of Mater.*, 17, 1851 (2005).
- ¹⁰⁰ S. Li, Z. Li, Y. Yan, "Ultra-Low-k Pure-Silica Zeolite MFI Films Using Cyclodextrin as Porogen", *Adv. Mater.*, **15**, 1528 (2003).
- ¹⁰¹ T. Kumada, "Low-k Materials Trends for Next Generation Process: CVD Horazinic film Non-porous Development", *Semicond FPD World*, 24(1), 62-65 (2004).
- ¹⁰² Y. Uchimoaru, M. Inoue, and H. Yanazawa, "Borazine-Siloxane Polymer, A Novel Low-k Material", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 29(3), 669-672 (2004).
- ¹⁰³ T. Fukuda A. Nobuo, M. Azuma, M. Horonori, "Theoretical Derivation of Dielectric Constant for Low-k Materials: Aiming for k<1.5 Interconnects Process", *Technical report of IEICE. SDM*, 100(603), 51-55 (2001).
- ¹⁰⁴ R. R. Tummala, "Fundamentals of Microsystems Packaging", McGraw-Hill, (2001).
- ¹⁰⁵ Jieping Zhang, "Fatigue crack propagation behavior of underfill materials in microelectronic packaging", *Materials Science and Engineering A*, 314, 194-200 (2001).
- ¹⁰⁶ K. Kurabayashi and K. E. Goodson, "Impact of molecular orientation on thermal conduction in spin coated polyimide films", *Journal of Applied Physics*, 86 (4), 1925 (1999).
- ¹⁰⁷ K. Kurabayashi, "Anisotropic thermal properties of solid polymers", *International Journal of Thermophysics*, 22 (1), 277 (2001).
- ¹⁰⁸ Linda S. Schadler, Sanat K. Kumar, Brian C. Benicewicz, Sarah L. Lewis and Shane E. Harton, "Designed interfaces in polymer nanocomposites: A fundamental viewpoint", *MRS Bulletin*, 32, 335 (April 2007).
- ¹⁰⁹ R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, "Graphoepitaxy of Spherical Domain Block Copolymer Films" *Advanced Materials* 13, 1152 (2001).
- ¹¹⁰ K. Asakawa, T. Hiraoka, H. Hieda et al., "Nano-Patterning for Patterned Media using Block-Copolymer", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 15 (3), 465 (2002).
- ¹¹¹ C. T. Black and O. Bezencenet, *IEEE Transactions On Nanotechnology*, 3 (3), 412 (2004).
- ¹¹² J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, Henry I. Smith, and G. J. Vancso, "Fabrication of nanostructures with long-range order using block copolymer lithography", *Applied Physics Letters* 81, 3657 (2002).
- ¹¹³ J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas H.I. Smith, G.J. Vancso, "Templated Self-Assembly of Block Copolymers: Effect of Substrate Topography", *Advanced Materials* 15, 1599 (2003).
- ¹¹⁴ S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, "Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation", *Advanced Materials* 16, 226 (2004).
- ¹¹⁵ M. Li, K. Douki, K. Goto, X. Li, C. Coenjarts, D. M. Smilgies, and C. K. Ober, "Spatially Controlled Fabrication of Nanoporous Block Copolymers", *Chemistry of Materials*, 16 (20), 3800 (2004).
- ¹¹⁶ K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai Y. Kamata, and K. Asakawa, "2.5-Inch Disk Patterned Media Prepared by an Artificially Assisted Self-Assembling Method", *IEEE Transactions on Magnetics* 38 (5), 1949 (2002).
- ¹¹⁷ D. Sundrani, S. B. Darling, and S. J. Sibener, "Guiding Polymers to Perfection: Macroscopic Alignment of Nanoscale Domains", *Nano Letters*, 4 (2), 273 (2004).
- ¹¹⁸ S. G. Xiao, X. M. Yang, E. W. Edwards, Y.-H. La, and P. F. Nealey, "Graphoepitaxy of cylinder-forming block copolymers for use as templates to pattern magnetic metal dot arrays" *Nanotechnology*, S324 (2005).
- ¹¹⁹ X. M. Yang, S. G. Xiao, C. Liu et al., "Nanoscope templates using self-assembled cylindrical diblock copolymers for patterned media", *Journal Of Vacuum Science & Technology B* 22, 3331 (2004).
- ¹²⁰ Li-Wen Chang and H. S. Philip Wong, "Diblock copolymer directed self-assembly for CMOS device fabrication", *SPIE Advances in Resist Technology and Processing XXIII*, 6156, 615611 (2006).
- ¹²¹ J. Y. Cheng, A. M. Mayes, and C. A. Ross, "Nanostructure engineering by templated self-assembly of block copolymers", *Nature Materials* 3, 823 (2004).
- ¹²² D. Sundrani, S. B. Darling, and S. J. Sibener, "Hierarchical Assembly and Compliance of Aligned Nanoscale Polymer Cylinders in Confinement", *Langmuir* 20, 5091 (2004).

- ¹²³ T. Yamaguchi and H. Yamaguchi, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 19 (3), 385 (2006); S.-M. Park, Stoykovich M. P., R. Ruiz et al., *Advanced Materials*, 19 (4), 607 (2007).
- ¹²⁴ R. Ruiz, N. Ruiz, Y. Zhang R. L. Sandstrom, and C. T. Black., Local Defectivity Control of 2D Self-Assembled Block Copolymer Patterns *Advanced Materials* 19, 2157-2162 (2007).
- ¹²⁵ C.T. Black, R. Ruiz, G. Breyta, J. Y. Cheng, M.C. Colburn, K. W. Guarini, H.-C. Kim, Y. Zhang, "Polymer Self Assembly in Semiconductor Microelectronics", *IBM Journal of Research and Development*, 51(5), 605-633 (2007).
- ¹²⁶ Stoykovich, M. P.; Nealey, P. F., "Block copolymers and conventional lithography", *Materials Today* 9, 20-29 (2006).
- ¹²⁷ Kim, S. O.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F., "Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates", *Nature*, 424(6947), 411-414 (2003).
- ¹²⁸ Edwards, E. W.; Montague, M. F.; Solak, H. H.; Hawker, C. J.; Nealey, P. F., "Precise control over molecular dimensions of block-copolymer domains using the interfacial energy of chemically nanopatterned substrates", *Advanced Materials*, 16(15), 1315-1319 (2004).
- ¹²⁹ Stoykovich, M. P.; Edwards, E. W.; Solak, H. H.; Nealey, P. F., "Phase behavior of symmetric ternary block copolymer-homopolymer blends in thin films and on chemically patterned surfaces", *Physical Review Letters* 97(14), 147802 (2006).
- ¹³⁰ Edwards, E. W.; Muller, M.; Stoykovich, M. P.; Solak, H. H.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F., "Dimensions and shapes of block copolymer domains assembled on lithographically defined chemically patterned substrates", *Macromolecules*, 40(1), 90-96 (2007).
- ¹³¹ M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, "Directed assembly of block copolymer blends into nonregular device-oriented structures", *Science*, 308, 1442-1446 (2005).
- ¹³² C.T. Black, R. Ruiz, G. Breyta, J. Y. Cheng, M.C. Colburn, K. W. Guarini, H.-C. Kim, Y. Zhang, "Polymer Self Assembly in Semiconductor Microelectronics", *IBM Journal of Research and Development*, 51(5), 605-633 (2007).
- ¹³³ D.J. Frank, Y. Taur, M. Jeong, H.-S. P. Wong, "Monte Carlo Modeling of Threshold Variation due to Dopant Fluctuations", *1999 Symposium on VLSI Technology Technical Digest of Technical Papers*, 169-170, IEEE (1999).
- ¹³⁴ T. Shinada, S. Okamoto, T. Kobayashi and I. Ohdomari "Enhancing Semiconductor Device Performance Using Ordered Dopant Arrays", *Nature*, 437 (20) 1128-1131 (2005).
- ¹³⁵ D.J.C. Herr, A.C. Diebold, "Dopant Fluctuations Affect High-Frequency LER Requirements at Nanoscale", *Semiconductor International* (2006).
- ¹³⁶ Semiconductor Industry Association. The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2005 edition. SEMATECH: Austin, TX, 2005. Refer to the Front End Process Chapter, Table 67b.
- ¹³⁷ Y. Ma, T.I. Wallow, B.M. LaFontaine, H. J. Levinson, "A Methodology to Evaluate Critical-Dimension Uniformity Control for sub-32 nm Technology", *Metrology, Inspection, and Process Control XXI*, 6518, *SPIE Symposium on Advanced Lithography*, (March 1, 2007).
- ¹³⁸ S. Auvray, V. Derycke, M. Goffman, A. Filoramo, O. Jost, and J.-P. Bourgoin, "Chemical Optimization of Self-Assembled Carbon Nanotube Transistors" *Nano Letters*, 5, 451-455 (2005).
- ¹³⁹ J.B. Hannon, A. Afzali, C. Klinke, and P. Avouris, "Selective Placement of Carbon Nanotubes on Metal-Oxide Surfaces", *Langmuir*, 21(19), 8569-8571 (2005).
- ¹⁴⁰ C. Klinke, J.B. Hannon, A. Afzali, P. Avouris, "Field-Effect Transistors Assembled From Functionalized Carbon Nanotubes" *Nano Lett.*, 6, 906-910 (2006).
- ¹⁴¹ G.S. Tulevski, J. Hannon, A. Afzali, Z. Chen, P. Avouris, and C.R. Kagan, "Chemically Assisted Directed Assembly of Carbon Nanotubes for the Fabrication of Large-Scale Device Arrays", *J. Am. Chem. Soc.*, 129(39); 11964-11968 (2007).
- ¹⁴² D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin, and B. W. Chui, "Single spin detection by magnetic resonance force microscopy", *Nature* 430, 329-332 (2004)
- ¹⁴³ K.-I. Kobayashi, T. Kimura*, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure" *Nature* 395, 677(1999)
- ¹⁴⁴ R. P. Borges, R. M. Thomas, C. Cullinan, J. M. D. Coey, R. Suryanarayanan, L. Ben-Dor, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revchalevski, "Magnetic properties of the double perovskites A₂FeMoO₆; A = Ca, Sr, Ba", *J. Phys.: Condens. Matter* 11, L445-450 (1999)
- ¹⁴⁵ Sze S M, *Physics of Semiconductor Devices* (New York: Wiley), 1981.
- ¹⁴⁶ A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou, and A. Petrou, "Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor", *Appl. Phys. Lett.* 80(7), 1240-1242 (2002).
- ¹⁴⁷ A. T. Hanbicki, O. M. J. van 't Erve, R. Magno, G. Kioseoglou, C. H. Li, B. T. Jonker, G. Itskos, R. Mallory, M. Yasar, and A. Petrou, "Analysis of the transport process providing spin injection through an Fe/AlGaAs Schottky barrier", *Appl. Phys. Lett.* 82, 4092-4094 (2003)
- ¹⁴⁸ A. M. Bratkovsky and V. V. Osipov, "High-Frequency Spin-Valve Effect in a Ferromagnet-Semiconductor-Ferromagnet Structure Based on Precession of the Injected Spins", *Phys. Rev. Lett.* 92, 098302 (2004)
- ¹⁴⁹ V. V. Osipov and A. M. Bratkovsky, "Efficient nonlinear room-temperature spin injection from ferromagnets into semiconductors through a modified Schottky barrier" *Phys. Rev. B* 70, 235312 (2004).
- ¹⁵⁰ C. Adelman, X. Lou, J. Strand, C. J. Palmström, and P. A. Crowell, "Spin injection and relaxation in ferromagnet-semiconductor heterostructures", *Phys. Rev. B* 71, 121301 (2005)

- ¹⁵¹ X.-G. Zhang and W. H. Butler, "Large magnetoresistance in bcc Co/MgO/Co and FeCo/MgO/FeCo tunnel junctions", *Phys. Rev. B* 70, 172407 (2004)
- ¹⁵² Y. Acremann, J. P. Strachan, V. Chembrolu, S. D. Andrews, T. Tylliszczak, J. A. Katine, M. J. Carey, B. M. Clemens, H. C. Siegmann, and J. Stöhr, "Time-Resolved Imaging of Spin Transfer Switching: Beyond the Macrospin Concept", *Phys. Rev. Lett* 96, 217202 (2006)
- ¹⁵³ J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures," *Science* 299, pp. 1719-1722, 2003
- ¹⁵⁴ C. Ederer and N. A. Spaldin, "Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite," *Physical Review B* 71, pp. 060401, 2005
- ¹⁵⁵ T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, and R. Ramesh, "Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature," *Nature Materials* 5, pp. 823-829, 2006
- ¹⁵⁶ A. Scholl, J. Stöhr, J. Lüning, J. W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegwart, J.-P. Locquet, F. Nolting, S. Anders, E. E. Fullerton, M. R. Scheinfein, and H. A. Padmore, "Observation of Antiferromagnetic Domains in Epitaxial Thin Films", *Science*, 287, pp. 1014-1016, 2000.
- ¹⁵⁷ H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, and R. Ramesh, "Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures," *Science*, vol. 303, pp. 661-3, 2004.
- ¹⁵⁸ W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, 442, pp. 759-65, 2006
- ¹⁵⁹ G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, I. Bokhan Yu, and V. M. Laletin, "Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostriuctive and piezoelectric oxides," *Physical Review B* 64, pp. 2144081-6, 2001.
- ¹⁶⁰ J. Van Den Boomgaard, D. R. Terrell, R. A. J. Born, and H. Giller, "An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material. I. Composition and unidirectional solidification," *Journal of Materials Science* 9, pp. 1705-9, 1974.
- ¹⁶¹ R. Jungko, V. Carazo, K. Uchino, and K. Hyoun-Ee, "Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, 40, pp. 4948-51, 2001.
- ¹⁶² K. Ando "Seeking Room-Temperature Ferromagnetic Semiconductors," *Science* 312, 1883 (2006)
- ¹⁶³ S. Ohya, K. Ohno, and M. Tanaka, "Magneto-Optical and Magnetotransport Properties of Heavily Mn-Doped GaMnAs," *Appl. Phys. Lett.* 90, 112503 (2007)
- ¹⁶⁴ H. Ohno, "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic", *Science*. 281, 951 (1998).
- ¹⁶⁵ A. Arrott, Criterion for Ferromagnetism from Observation of Magnetic Isotherms", *Phys. Review* 108, 1394 (1957)
- ¹⁶⁶ S. Sugahara and M. Tanaka, "Spin MOSFETs As a Basis for Spintronics" *ACM Trans. on Storage* 2, 197-219 (2006).
- ¹⁶⁷ S. Sugahara, "Perspective on Field-Effect Spin-Transistors", *Phys. Stat. Sol. C* 3, 4405-4413 (2006).
- ¹⁶⁸ M. Tanaka and S. Sugahara, "MOS-Based Spin Devices for Reconfigurable Logic", *IEEE Trans. Electron. Dev.* vol.54, no.5, 2007, pp.961-976.
- ¹⁶⁹ A. T. Hanbicki, O. M. J. van 't Erve, R. Magno, G. Kioseoglou, C. H. Li, B. T. Jonker, G. Itskos, R. Mallory, M. Yasar, and A. Petrou, "Analysis of the transport process providing spin injection through an Fe/AlGaAs Schottky barrier", *Appl. Phys. Lett.* 82, 4092 (2003).
- ¹⁷⁰ X. Jiang, R. Wang, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, S. R. Bank, J. S. Harris, and S. S. P. Parkin, "Highly Spin-Polarized Room-Temperature Tunnel Injector for Semiconductor Spintronics using MgO(100)", *Phys. Rev. Lett.* 94 056601 (2005).
- ¹⁷¹ A. Sinsarp, T. Manago, F. Takano, H. Akinaga, "Electrical Spin Injection from Out-of-Plane Magnetized FePt/MgO Tunneling Junction into GaAs at Room Temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, L4-L6 (2007).
- ¹⁷² X. Lou, C. Adelman, S.A. Crooker, E.S. Garlid, J. Zhang, K.S. M. Reddy, S.D. Flexner, C.J. Palmstrom and P.A. Crowell, "Electrical detection of spin transport in lateral ferromagnet-semiconductor devices", *Nature Materials, Nature Physics*, Vol.3, 2007, p.197.
- ¹⁷³ B.C. Min, K. Motohashi, C. Lodder and R. Jansen, "Tunable spin-tunnel contacts to silicon using low-work-function ferromagnets", *Nature Materials* 5, 817 2006.
- ¹⁷⁴ I. Appelbaum, B. Huang and D.J. Monsma, "Electronic measurement and control of spin transport in silicon", *Nature* 447, 295, 2007.
- ¹⁷⁵ Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker, "A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor: Mn_xGe_{1-x}", *Science* 295, 651 (2002).
- ¹⁷⁶ T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors," *Science* 287, 1019-22 (2000).
- ¹⁷⁷ K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters)* 39, L555-8 (2000).
- ¹⁷⁸ K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, W. L. Lim, X. Liu, U. Bindley, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna, "Curie temperature limit in ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs," *Physical Review B*. 68, pp. 41308-1-4 (2003).
- ¹⁷⁹ A. M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, and M. Tanaka, "High temperature ferromagnetism in GaAs-based heterostructures with Mn delta doping," *Physical Review Letters* 95, 017201/1-4 (2005).
- ¹⁸⁰ L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek, "Magnetic percolation in diluted magnetic semiconductors," *Physical Review Letters*, 93, 137202/1-4 (2004).

- 181 K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs, and H. Katayama-Yoshida, "Low-temperature ferromagnetism in (Ga, Mn)N: ab initio calculations," *Physical Review B* 70, 201202-1-4 (2004).
- 182 T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics", *Applied Surface Science* 223, . 62-7 (2004).
- 183 K. Ando, "Seeking Room-Temperature Ferromagnetic Semiconductor," *Science*, 312, 1883-5 (2006).
- 184 K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs, "High Curie temperature and nano-scale spinodal decomposition phase in dilute magnetic semiconductors," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters)* 44, L948-51 (2005).
- 185 R. K. Singh, S. Y. Wu, H. X. Liu, G. Lin, D. J. Smith, and N. Newman, "The role of Cr substitution on the ferromagnetic properties of Ga_{1-x}Cr_xN," *Applied Physics Letters*, 86, 12504-1-3, (2005).
- 186 M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Almaric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, and S. Tatarenko, "High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized Ge_{1-x} Mn_x nanocolumns," *Nature Materials* 5, 653-9(2006).
- 187 S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, and T. Dietl, "Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors," *Nature Materials* 6, 440-6 (2007).
- 188 H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, "Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters)* 39, L1118-20 (2000).
- 189 J. H. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, and H. Ohno, "Room-temperature ferromagnetism in zincblende CrSb grown by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters* 79, 2776-8 (2001).
- 190 J. Chen, K. L. Wang, and K. Galatsis, "Electrical field control magnetic phase transition in nanostructured Mn_xGe_{1-x}", *Appl. Phys. Lett.* 90, 012501 (2007).
- 191 Y. Akasaka, G. Nakamura, K. Shiraishi, N. Umezawa, K. Yamabe, O. Ogawa, M. Lee, T. Amiaka, T. Kasuya, H. Watanabe, T. Chikyow, F. Ootsuka, Y. Nara, and K. Nakamura, "Modified Oxygen Vacancy Induced Fermi Level Pinning Model Extendable to P-Metal Pinning", *Jap. J. Appl. Phys.* 45, L1289, 2006.
- 192 I. Stolichnov, A. Tagantsev, N. Setter, J. S. Cross and M. Tsukada, "Control of leakage conduction of high-fatigue-endurance (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ film ferroelectric capacitors with Pt/SrRuO₃ electrodes", *App. Phys. Lett.* 75, 1790 (1999).
- 193 J. Robertson and C. W. Chen, "Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalite", *Appl. Phys. Lett.* 74, 1168 (1998).
- 194 K. Kim and Y.J. Song, "Integration technology for ferroelectric memory devices", *Microelectron. Reliab.* 43, 385-398 (2003).
- 195 C.-U. Pinnow and T. Mikolajick, "Material aspects in emerging nonvolatile memories", *J. Electrochem.Soc.*, **151**, K13-K19 (2004)
- 196 H. Ishiwara, "Recent progress of ferroelectric memories", *Int. J. High Speed Electron. Syst.* 12 315-323 (2002).
- 197 J. K. Lee, Y. Park, and I. Chung, "Investigation of hydrogen induced degradation in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin film capacitors for the application of memory devices", *J. Appl. Phys.* 92, 2724-2728 (2002).
- 198 H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, A. I. Kingon, and O. Auciello, "Influence of platinum interlayers on the electrical properties of RuO₂/Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃/RuO₂ capacitor heterostructures", *Appl. Phys. Lett.* 66 239-241 (1995).
- 199 T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, "Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on electrodes including IrO₂", *Appl. Phys. Lett.* 65, 1522-1524 (1994).
- 200 J.F. Scott, "Device physics of ferroelectric thin film memories", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 2272 - 2274 (1999).
- 201 D. Lee, D. Seong, H. Choi, I. Jo, R. Dong, W. Xiang, S. Oh, M. Pyun, S. Seo, S. Heo, M. Jo, D. Hwang, H. K. Park, M. Chang, M. Hasan, and H. Hwang, "Excellent uniformity and reproducible resistance switching characteristics of doped binary metal oxides for non-volatile resistance memory applications", *IEDM Technical Digest*(2006).
- 202 A. Ghosh and A. K. Raychaudri, "Electric-field-induced migration of oxygen ions in epitaxial metallic oxide films: Non-Debye relaxation and 1/f noise", *Phys Rev. B* 64, 104304 (2001).
- 203 C. H. Ng, C. S Ho, S.-F. Sanford Chu, and S.-C. Sun, "MIM Capacitor Integration for Mixed-Signal/RF Applications", *IEEE Trans Electron Devices* 52, 1399 (2005).
- 204 P. W. Peacock and J. Robertson, "Behavior of hydrogen in high dielectric constant oxide gate insulators", *Appl. Phys. Lett.* 83, 2025, (2003).
- 205 B.-Y. Jang, B.-J. Kim, Y.-H. Jeong, S. Nahm, H.-J. Sun and H.-J. Lee, "Structure and dielectric properties of BaTi₄O₉ thin films for RF-MIM capacitor applications", *J. Electroceram.* 17, 387, 2006.
- 206 J. McAneney, L. J. Sinnamon, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, "Temperature and frequency characteristics of the interfacial capacitance in thin-film barium-strontium-titanate capacitors *J. Appl. Phys.* 94, 4566, 2003.
- 207 Y. Tokura, "Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides," *Physics Today* 56, 50-55 (2003).
- 208 E. Dagotto, "Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems", *Science* 309, 257-262 (2005).
- 209 Y. Tomioka and Y. Tokura, "Global phase diagram of perovskite manganites in the plane of quenched disorder versus one-electron bandwidth," *Physical Review B* 70, 14432-1-5 (2004).
- 210 A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Interface resistance switching at a few nanometer thick perovskite manganite active layers", *Applied Physics Letters* 88, 232112-1-3 (2006).
- 211 E. Saitoh, S. Okamoto, K. T. Takahashi, K. Tobe, K. Yamamoto, T. Kimura, S. Ishihara, S. Maekawa, and Y. Tokura, "Observation of orbital waves as elementary excitations in a solid", *Nature* 410, 180-3 (2001).

- ²¹² T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. P. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura, K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai, and Y. Tokura, "Structural and magnetoelectric properties of Ga₂/Fe/O₃ single crystals grown by a floating-zone method," *Physical Review B* 70, 64426-1-8 (2004).
- ²¹³ H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, and Y. Tokura, "Engineered interface of magnetic oxides," *Science* 305, 646-8 (2004).
- ²¹⁴ T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, "Magnetic control of ferroelectric polarization", *Nature* 426, pp. 55-58, 2003.
- ²¹⁵ H. Y. Hwang, "APPLIED PHYSICS: Tuning Interface States," *Science* 313, 1895-1896 (2006).
- ²¹⁶ M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, S. Bals, S. Van Aert, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, A. Brinkman, and H. Hilgenkamp, "Electronically coupled complementary interfaces between perovskite band insulators", *Nature Materials* 5, 556-60 (2006).
- ²¹⁷ S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, and J. Mannhart, "Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures," *Science* 313, 1942-1945 (2006).
- ²¹⁸ A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Interface resistance switching at a few nanometer thick perovskite manganite active layers", *Appl. Phys. Lett.* 88, 232112 (2006).
- ²¹⁹ H. Yamada, M. Kawasaki, T. Lottermoser, T. Arima, and Y. Tokura, "LaMnO₃/SrMnO₃ interfaces with coupled charge-spin-orbital modulation", *Appl. Phys. Lett.* 89, 052506 (2006).
- ²²⁰ 214A. Gruverman and S. V. Kalinin, "Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics", *Journal of Materials Science* 41, 107-16 (2006).
- ²²¹ S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, S. Jesse, S. Junsoo, A. P. Baddorf, P. Gupta, H. Jain, D. B. Williams, and A. Gruverman, "Vector piezoresponse force microscopy", *Microscopy and Microanalysis* 12, 206-20 (2006).
- ²²² S. V. Kalinin, S. Jesse, B. J. Rodriguez, J. Shin, A. P. Baddorf, H. N. Lee, A. Borisevich, and S. J. Pennycook, "Spatial resolution, information limit, and contrast transfer in piezoresponse force microscopy," *Nanotechnology*, 17, 3400-11 (2006).
- ²²³ J.E. Jaffe, R.A. Bachorz, M. Gutowski, "Band offset and magnetic property engineering for epitaxial interfaces", *Phys Rev B* 75, 205323 (2007)
- ²²⁴ B. Larade and A.M. Bratkovsky, "Effect of impurities on transport through organic self-assembled molecular films", *Physical Review B* 72, 035440 (2005).
- ²²⁵ B. J. LeRoy, I. Heller, V. K. Pahlwani, C. Dekker, and S. G. LeMay, "Simultaneous electrical transport and scanning tunneling spectroscopy of carbon nanotubes", *Nano Letters*, 7(10), 2937-2941, 2007
- ²²⁶ A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, "Ballistic carbon nanotube field effects transistors", *Nature* 424, 654 (2003).
- ²²⁷ Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J. F. Gibbons, Y. Nishi, and H. Dai, "Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method", *Nano Lett.* 4, 317 (2004).
- ²²⁸ N.A. Bruque, K. Alam, R.R. Pandey, R. Lake, J.P. Lewis, X. Wang, F. Liu, C.S. Ozkan, M. Ozkan, and K.L. Wang, "Self-assembled carbon nanotubes for electronic circuit and device applications", *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.* 1, 74-81 (2006).
- ²²⁹ S. Schmidt, D.O. Klenov, S.P. Keane, J. Liu, T.E. Mates, and S. Stemmer, "Atomic structure of (111) SrTiO₃/Pt interfaces", *Appl. Phys. Lett.* 88, 131914 (2006).
- ²³⁰ H. Ishiura, "Recent progress in ferroelectric memories", *Int. J. High Speed Electronic Systems* 12, 315 (2002).
- ²³¹ N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R.L. Johnson, A. Elschner, "Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: demonstration of a key energy level alignment mechanism", *Appl. Phys. Lett.* 82, 70 (2003)
- ²³² N. Koch, A. Elschner, J. Schwartz, and A. Kahn, "Organic molecular films on gold versus conducting polymer: influence of injection barrier height and morphology on current-voltage characteristics", *Appl. Phys. Lett.* 82, 2281 (2003).
- ²³³ H. Ishii and K. Seki, "Energy level alignment at organic-metal interfaces studied by UV photoemission: breakdown of traditional assumption of a common vacuum level at the interface", *IEEE Trans. Electron Devices* 44, 1295 (1997).
- ²³⁴ I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, and Y. Hu, "Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces", *Appl. Phys Lett.* 73, 662 (1998).
- ²³⁵ P.E. Kornilovitch and A.M. Bratkovski, "Orientational dependence of current through molecular films", *Phys. Rev. B* 64, 195413 (2001)
- ²³⁶ A.M. Bratkovsky, "Current rectification, switching, polarons, and defects in molecular electronic devices", in *Polarons in Advanced Materials*, ed. A.S. Alexandrov (Canopus/Springer, Bristol, 2007)
- ²³⁷ R.M. Stroud, A.T. Hanbicki, Y.D. Pard, G. Kioseoglou, A.G. Petukhov, and B.T. Jonker, "Reduction of spin injection efficiency by interface defect spin scattering in ZnMnSe/AlGaAs-GaAs spin polarized light-emitting diodes", *Phys. Rev. Lett.* 89, 166602 (2002).
- ²³⁸ A. M. Bratkovsky and V. V. Osipov, "High-Frequency Spin-Valve Effect in a Ferromagnet-Semiconductor-Ferromagnet Structure Based on Precession of the Injected Spins", *Phys. Rev. Lett.* 92, 098302 (2004); V. V. Osipov and A. M. Bratkovsky, *Appl. Phys. Lett.* 84, 2118 (2004).
- ²³⁹ P.G. Mather, J.C. Read, and R.A. Buhrman, "Disorder, defects, and band gaps in ultrathin (100) MgO tunnel barrier layers", *Phys. Rev. B* 73, 205412 (2006).
- ²⁴⁰ W. H. Butler, X.-G. Zhang, S. Vutukuri, M. Chshiev, and T. C. Schulthess, "Theory of Tunneling Magnetoresistance for Epitaxial Systems", *IEEE Trans. On Mag.* 41, 2645 (2005).

- 241 D.D. Gandhi, M. Lane, Y. Zhou, S. Nayak, U. Tisch, M. Eizenberg, and G. Ramanath, Annealing-induced interfacial toughening using a molecular monolayer, *Nature* 447, 299 (2007).
- 242 G. Oberdörster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, A. Lunts, W. Kreyling, and C. Cox, "Extrapulmonary translocation of ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats", *J. Toxicology & Environmental Health* 65, 1531–1543 (2002).
- 243 G. Oberdörster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, W. Kreyling, and C. Cox, "Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain", *Inhalation Toxicology* 16, 437–445 (2004).
- 244 D. B. Warheit, B. R. Laurence, K. L. Reed, D. H. Roach, G. A. M. Reynolds and T. R. Webb, "Comparative Pulmonary Toxicity Assessment of Single-wall Carbon Nanotubes in Rats", *Toxicological Sciences* 77, 117-125 (2004).
- 245 E.A. Schellenberger, F. Reynolds, R. Weissleder, and L. Josephson, "Surface-functionalized nanoparticle library yields probes for apoptotic cells", *ChemBioChem* 5, 275-279 (2004).
- 246 P. J. A. Borm and W. Kreyling, "Toxicological hazards of inhaled nanoparticles – potential implications for drug delivery". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4, 1–11 (2004).
- 247 W. G. Kreyling, M. Semmler, F. Erbe, P. Mayer, S. Takenaka, H. Schulz, G. Oberdörster, and A. Ziesenis, "Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low", *J. Toxicol. Environ. Health* 65, 1513-1530 (2002).
- 248 A. Nemmar, P. H. Hoet, B. Vanquickenborne, D. Dinsdale, M. Thomeer, M. F. Hoylaerts, H. Vanbilloen, L. Mortelmans, and B. Nemery, "Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans", *Circulation* 105, 411-414 (2002).
- 249 J. P. Ryman-Rasmussen, J. E. Riviere, and N. A. Monteiro-Riviere, "Penetration of intact skin by quantum dots with diverse physicochemical properties", *Toxicological Sci.* 91, 159-165 (2006).
- 250 G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit, and H. Yang, "Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy", *Particle and Fibre Toxicology*, 2, Article 8 (2005).
- 251 S. Schmidt, D.O. Klenov, S.P. Keane, J. Liu, T.E. Mates, S. Stemmer, "Atomic structure of (111) SrTiO₃/Pt interfaces", *Appl. Phys. Lett.* 88, 131914 (2006).
- 252 N. Koch, A. Elschner, J. Schwartz, A. Kahn, "Organic molecular films on gold versus conducting polymer: influence of injection barrier height and morphology on current-voltage characteristics", *Appl. Phys. Lett.* 82, 2281 (2003)
- 253 J. C. Read, P. G. Mather, and R. A. Buhman, "X-ray photoemission study of CoFeB/MgO thin film bilayers", *Appl. Phys. Lett.* 90, 132503 (2007).
- 254 G. S. Shekhawat and V. P. Dravid, "Nanoscale imaging of buried structures via scanning near-field ultrasound holography", *Science* 310, 89 (2005).
- 255 N. Anderson, P. Anger, A. Hartschuch, L. Novotny, Subsurface Raman imaging with nanoscale resolution, *Nano Letters*, vol. 6, 744, (2006)
- 256 V. Narayanamurti and M. Kozhevnikov, "BEEM Imaging and spectroscopy of buried structures in semiconductors", *Physics Reports* 349, 447 (2001).
- 257 A. Bannani, C. Babisch, and R. Möller, "Ballistic electron microscopy of individual molecules", *Science* 315, 1824 (2007).
- 258 G. Kirzenow, "Ballistic electron spectroscopy of individual buried molecules", *Phys. Rev. B* 75, 045428 (2007).
- 259 M. R. Scheinfein, J. Unguris, M. H. Kelley, D. T. Pierce, and R. J. Celotta, "Scanning Electron Microscopy With Polarization Analysis (SEMPA)", *Review Scientific Instruments* 61, 2501 (1990).
- 260 J. Unguris, G. G. Hembree, R. J. Celotta, and D. T. Pierce, "Scanning electron microscope with polarization analysis of magnetic materials", *J. Vac. Sci. Technol, A* 5, 1976 (1987).
- 261 X. Lou, C. Adelman, S.A. Crocker, E.S. Garlid, J. Zhang, K.S. Reddy, S.D. Flexner, C.J. Palmstrom, and P.A. Crowell, "Electrical detection of spin transport in lateral ferromagnet–semiconductor devices", *Nature Physics* 3, 197 (2007).
- 262 J. A. Sidles, J. L. Garbini, K. J. Bruland, D. Rugar, O. Zuger, S. Hoen and C. S. Yannoni, "Magnetic resonance force microscopy", *Rev. Mod. Phys.* 67, 249 (1995).
- 263 D. Kan, T. Terahima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Sshimakawa, and M. Takano, "Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃", *Nature Materials* 4, 814-819 (2005).
- 264 D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul and H. Y. Hwang, "Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO₃", *Nature* 430, 657-661 (2004).
- 265 C-L Jai, M. Lentzen, and K Urban, "High Resolution Transmission Electron Microscopy Using Negative Spherical Aberration", *Microsc. Microanal.* 10, 174–184 (2004)
- 266 R. S. Berry in "Theory of Atomic and Molecular Clusters", J. Jellinek (Ed), Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1999.
- 267 S. Senkader and C. D. Wright, "Models for phase-change of Ge₂Sb₂Te₅ in optical and electrical memory devices", *J. of Appl. Phys.* 95, 504 (2004).
- 268 T. L. Hill, "A Different Approach to Nanothermodynamics", *Nanoletters* 1, 273 (2001).
- 269 G. A. Mansoori, Principles of nanotechnology: molecular based study of condensed matter in small systems, World Scientific, Singapore, 2005.
- 270 J. W. Cahn and J. E. Hilliard, "Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid", *J. Chem. Phys.* 31, 688 (1959).

-
- ²⁷¹ D. W. Oxtoby, “Nucleation of First-Order Phase Transitions”, *Acc. Chem. Res.* 31, 91 (1998).
- ²⁷² E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge, 2003
- ²⁷³ A. Nakano, a R. K. Kalia, a K. Nomura, a A. Sharma, P. Vashishta, F. Shimojo, “De novo Ultrascale atomistic simulations on high-end parallel supercomputers”, *Int'l J. High Performance Comput. Appl.*, pre-print, 2007