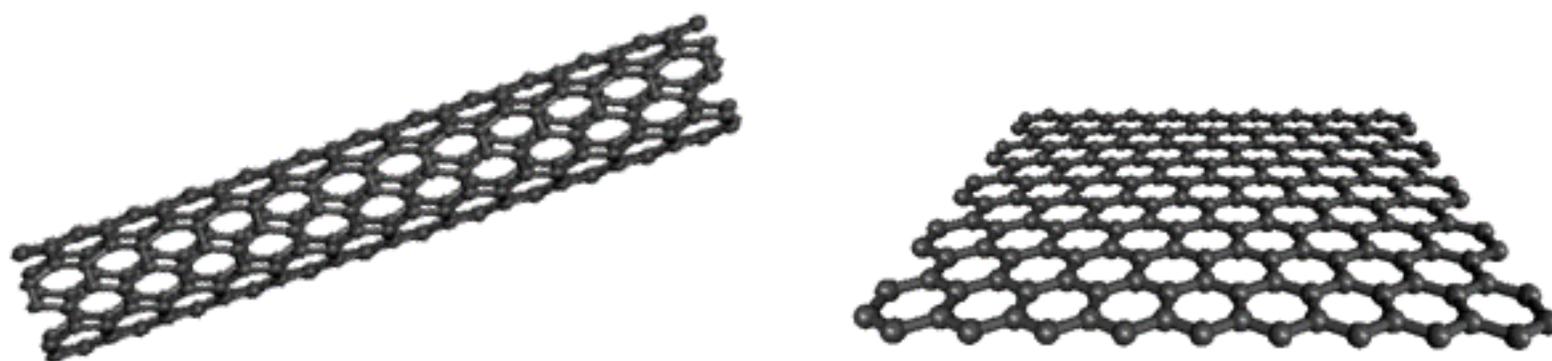


# 新探究材料

WG13 Emerging Research Materials (ERM)  
—カーボンベースナノエレクトロニクスを中心に—



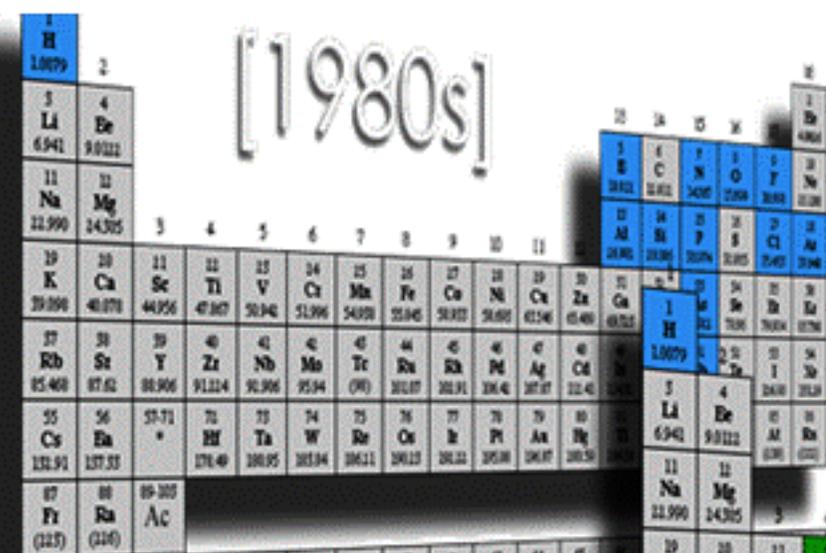
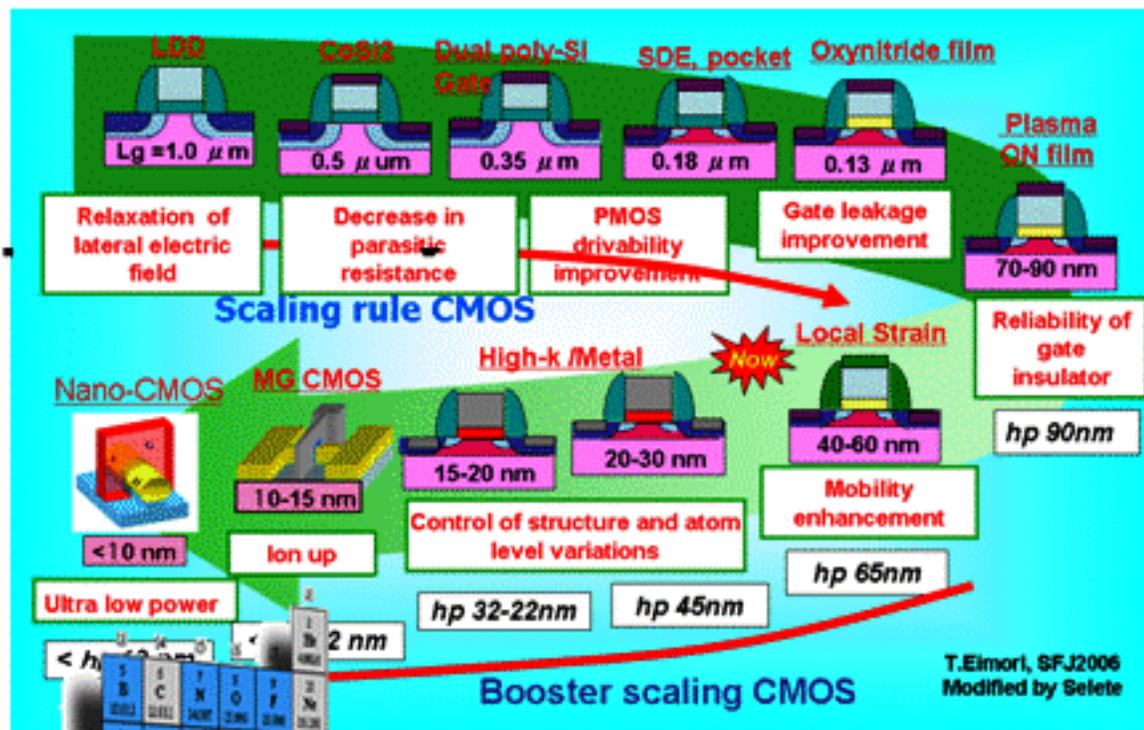
WG13幹事 酒井 忠司 (東芝)

# 用語集

1D	One Dimensional
CMO	Complex Metal Oxide
CNT	Carbon Nanotube
ERD	Emerging Research Device (WG)
ERM	Emerging Research Material (WG)
ESH	Environment, Safety and Health
FEP	Front End Process (WG)
FM	Ferro Magnetic
INT	Interconnect (WG)
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
MET	Metrology (WG)

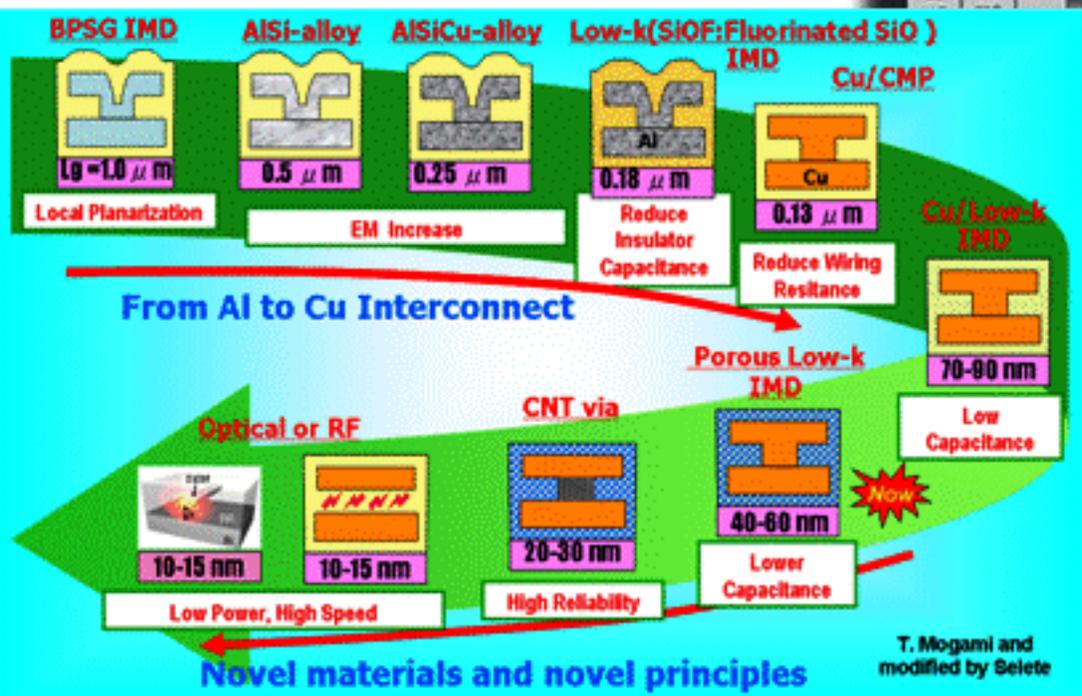
# 新材料の世代：半導体LSIIに使われている素材

## 【トランジスタ】

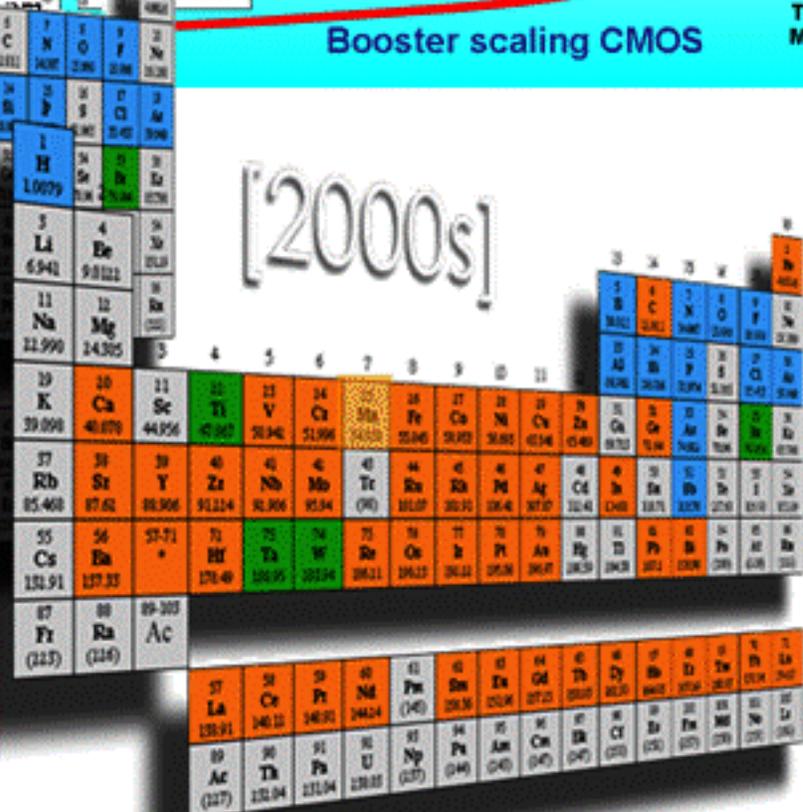


[1990s]

[2000s]



## 【配線】



Source: Intel

## Emerging Research Materialsのミッション

各ワーキンググループの抱える「困難な技術課題」を解決する可能性のあるERMについて、その技術的・時間的要請を明らかにすること

## Emerging Research Materialsスコープ

- 低次元材料 (Low Dimensional Materials: ナノ微粒子、ナノワイヤ、CNT、グラフェン他)
- 巨大分子 (Macromolecules)
- 制御された自己組織化材料 (Directed self-assemble)
- 複合金属酸化物 (Complex Metal Oxides)
- スピン材料 (Spin Materials)
- 界面 & ヘテロ界面
- その他

# Emerging Research Materialsの応用 (Table ERM2)



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

多くのワーキンググループでERMによるブレークスルーに期待

## STRJ-WG13(ERM)メンバー

現在16名、昨年より3名増

- ◎ リーダー
- サブリーダー
- ※ 幹事

Introduction	全員
Low-dimensional materials (CNT, Graphen) (Nanowire)	◎栗野(富士通研)、※酒井(東芝)、 二瓶(NEC) 内田(東工大)
Polymer	○浅井(ルネサステクノロジ)、小野寺(TOK)
Heterostructures and Interfaces	和田(東洋大)、秋永(産総研)、 松倉(東北大)、青井(パナソニック)
Macromolecules	和田(東洋大)、秋永(産総研)、 松倉(東北大)、青井(パナソニック) 松居(ソニー)
Spin materials	秋永(産総研)、松倉(東北大)
Complex Metal Oxide	富岡(産総研)
ESH	石津(産総研)
Metrology	杉山(東レリサーチ)
Modeling and Simulation	宮本(NEC)
Assemble & Packaging	苅谷(ビデック)

## 国内クロスカット活動

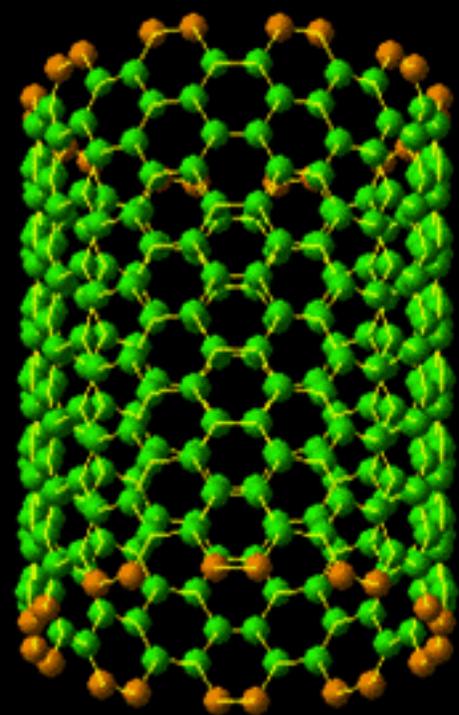
多様なニーズを調査するため、国内クロスカット会議  
(5ワーキンググループ)と講師ヒアリング(4回)を実施

2008年3月	ナノシミュレーションヒアリング(ERM委員より) ナノ環境ヒアリング(ERM委員より)
2008年5月	ESHとのクロスカット
2008年6月	INTとのクロスカット
2008年8月	ナノバイオヒアリング(外部講師)
2008年10月	ナノリソグラフィヒアリング(ERM委員より)
2008年11月	METとのクロスカット
2008年12月	リソとのクロスカット
2009年1月	FEPとのクロスカット

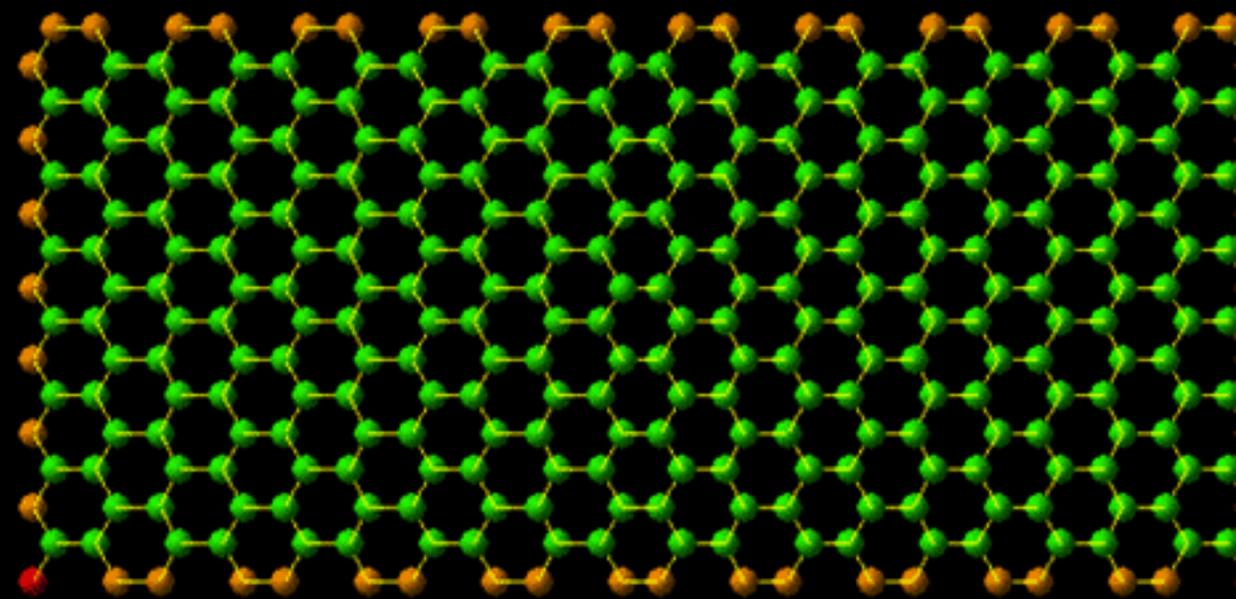
(開催日は定例会に合わせて実施)

調査に於いてはLSIプロセスとの整合性を特に重視。  
国際e-ワークショップはほぼ毎月行われる。

# 今回取り上げる「カーボンベースナノエレクトロニクス」 の主役たち:カーボンナノチューブとグラフェン



カーボンナノチューブ



グラフェン

<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/agallery/agallery-j.html>

# ITRS ERM 2007の低次元材料テーブル (Table ERM4)



特にナノチューブの配線応用について詳細なテーブルになっている



Table ERM4 Emerging Research Materials—Demonstrated and Projected Parameters

LOW DIMENSIONAL MATERIALS		Nanotubes for Vias	Nanotubes for Interconnects	Nanotubes for EET Channels	Nanowires for FET Channels	Nanowires for Interconnect	
MATERIALS AND TECHNIQUES	Operating Mechanism	Ballistic transport	Ballistic transport	Ballistic transport	Drift/diffusion	Drift	
	Material System	MWCNT or SWCNT	MWCNT or SWCNT	SWCNT	Si, Ge, or III-V compounds	Metal (especially Cu)	
	Synthetic Method	In situ thermal CVD Hot filament CVD Plasma CVD	Thermal CVD Hot filament CVD Plasma CVD	Thermal CVD Plasma CVD	CVD	CVD or ECD	
	Critical Material Property	Diameter, density, metallic	Diameter, density, metallic	Semiconducting bandgap	Diameter, doping	Resistance	
PARAMETERS	Diameter (nm)	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]	
	Density or angular placement accuracy	Goal	Density (≥ 0.05 MWCNT/nm <sup>2</sup> )	Density (≥ 0.05 MWCNT/nm <sup>2</sup> )	Density (0.5 SWCNT/nm <sup>2</sup> )	~10 <sup>-2</sup> radians (0.6 deg)	~10 <sup>-3</sup> radians (0.06 deg)
		Demonstrated	~0.01 MWCNTs/nm <sup>2</sup> [a]	In progress	In progress		[k]
	Direction /Orientation	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]	
	Length (μm)	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]

## ITRS ERM 2008の活動: Beyond CMOS候補選択

昨年7月の総会において、ERD-WGと合同でロジックデバイス  
(Beyond CMOS)候補技術の絞込みを実施。

## Emerging Research Device Technology Candidates Evaluated

下記は最終投票にかけられた7候補

- Nano-electro Mechanical Switches NEMS
- Collective Spin Devices スピン波
- Spin Torque Transfer Devices スピン
- Atomic Switch / Electrochemical Metallization 原子スイッチ
- Carbon-based Nanoelectronics カーボンナノ
- Single Electron Transistors 単電子
- CMOL / Field Programmable Nanowire Interconnect (FPNI) ナノワイヤクロスバー

# カーボンベースナノエレクトロニクスに決定

材料という切り口にも係わらず、唯一75%以上の賛同が得られた。  
リソース投入と詳細なロードマップ作成をすべき有力技術として推薦

## ERD/ERM TWG Recommendation

**The ERD/ERM TWGs recommend to the  
International Roadmap Committee ---**

**Carbon-based Nanoelectronics to  
include carbon nanotubes and  
graphene**

**For additional resources and detailed road  
mapping for ITRS as promising technologies  
targeting commercial demonstration in the 5-10  
year horizon.**

# 推薦理由

CMOSの究極のチャネル材料として、さらに  
Beyond CMOSのプラットフォームとして、期待が高いこと

## Advantages

### Carbon-based Nanoelectronics ---

**For scaled CMOS, potentially can ..**

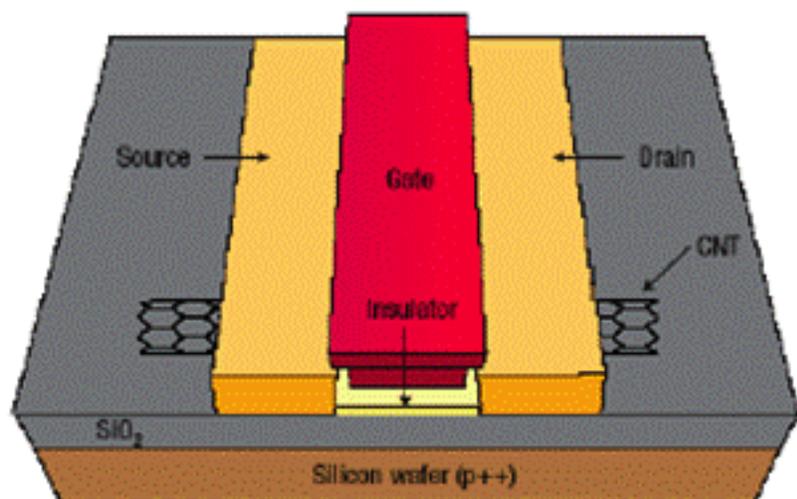
- ◆ Impact geometric scaling by providing an alternate MOSFET structure, and
- ◆ Provide a high mobility, high carrier velocity, MOSFET channel replacement material.

**For a new information process technology, potentially can ...**

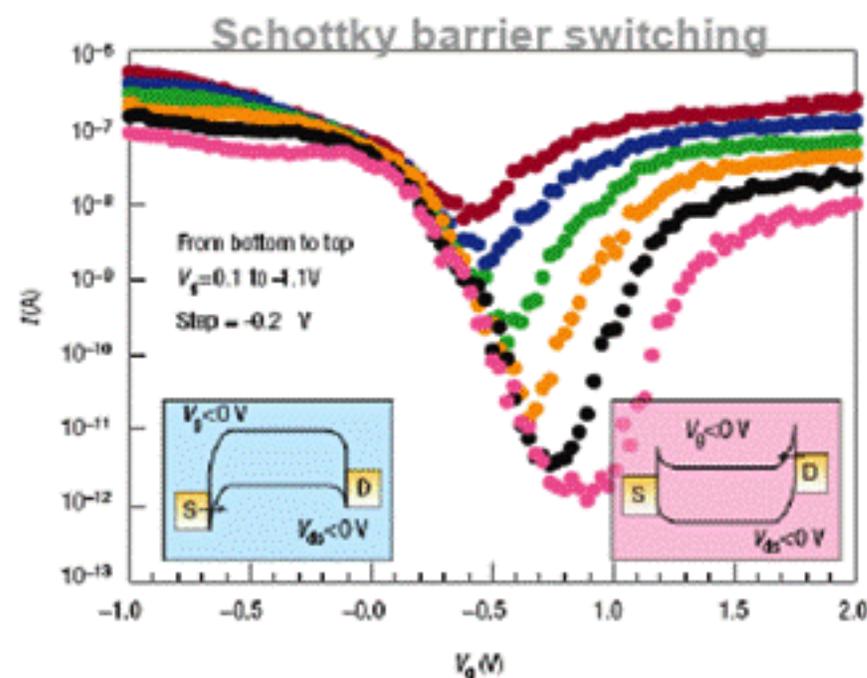
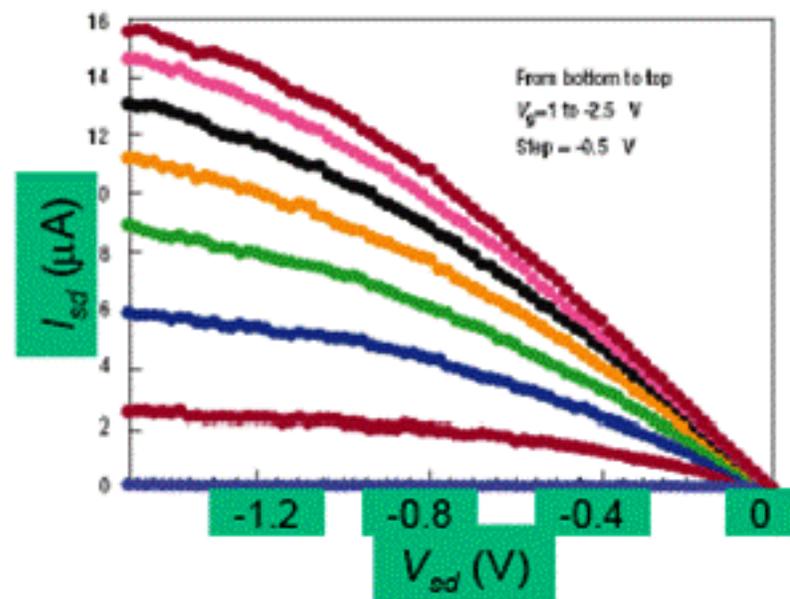
- ◆ Leverage R & D for CMOS (above) to ...
- ◆ Provide a technology platform enabling a new “Beyond CMOS” information processing paradigm

# CNT研究例

## Nanotube FET

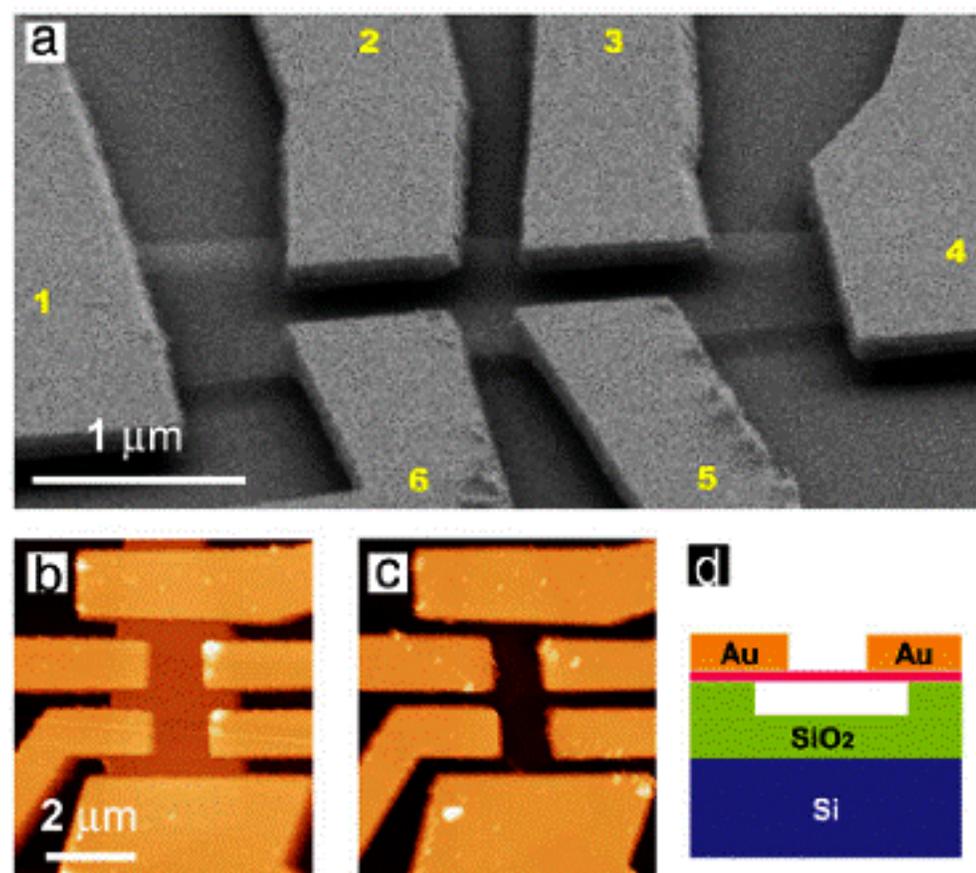


Band gap: 0.5 – 1 eV  
 On-off ratio:  $\sim 10^6$   
 Mobility:  $\sim 100,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$  @RT  
 Ballistic @RT  $\sim 300\text{-}500 \text{ nm}$   
 Fermi velocity:  $10^6 \text{ m/sec}$   
 Max current density  $> 10^9 \text{ A/cm}^2$

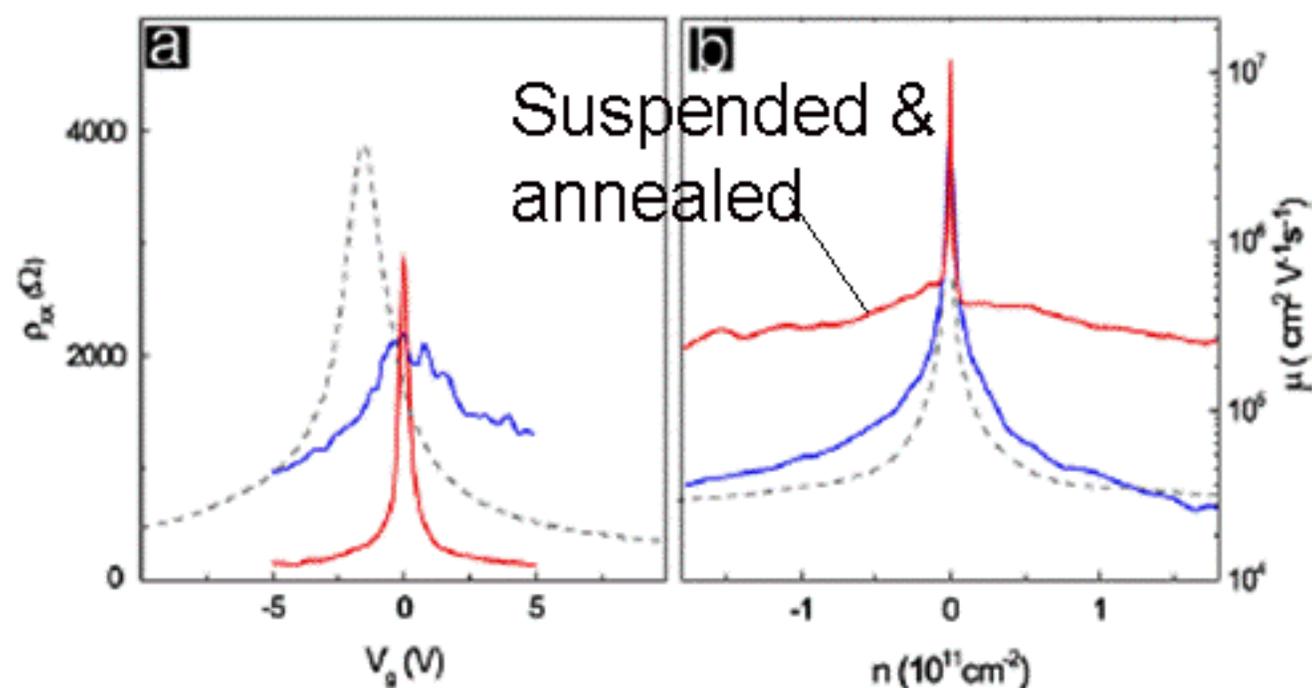


Ph. Avouris et al, Nature Nanotechnology 2, 605 (2007)

# Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene



コロンビア大 Kim氏



Mobility  $> 200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  was obtained in suspended graphene

Bolotin et al., *Solid State Communications* **146**, 351 (2008)

## Carbon-based Nanoelectronics Workshop DRAFT Objectives

- Determine status and current issues related to broad area epitaxial growth of graphene
- Determine application opportunities for carbon-based materials from both theoretical & experimental points of view:
  - Ultimate scaling of CMOS
  - “Beyond CMOS” information processing
- Determine how we should begin to roadmap Carbon-based Nanoelectronics
  - Ultimately scaled CMOS
  - “Beyond CMOS” information processing

## Carbon-based Nanoelectronics Workshop DRAFT Questions

- What are the gating challenges related to epitaxial growth of graphene over large area?
- What are the key issues in applying graphene to ultimately scaled MOSFETs?
- What new physical mechanisms does graphene offer and how might we use them in a new information processing paradigm?



# *ITRS Emerging Research Devices Workshops*

***Carbon-based Nanoelectronics***

*Organized by Dr. Yuji Awano - Fujitsu*

***Spin Torque Transfer RAM***

*Organized by Dr. U-In Chung - Samsung*

Tsukuba International Congress Center  
Tsukuba, Japan  
September 22, 2008  
9:30 – 15:00 and 15:10 – 19:00





# Carbon-based Nanoelectronics Workshop Agenda

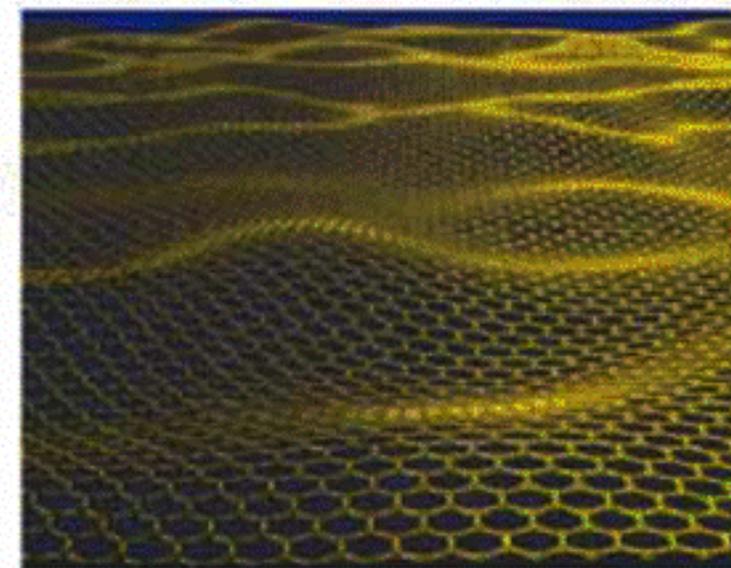
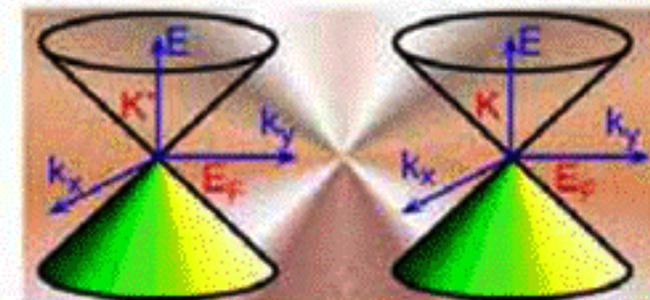
9:30 Introduction	Prof. T. Hiramoto (Univ. of Tokyo) or Dr. Y. Awano (Fujitsu)
9:40 "Theory of electronic states and transport in graphene and nanotube"	Prof. T. Ando (Tokyo Inst. Tech)
10:30 "Graphene conduction control by gate voltage"	Dr. K. Tsukagoshi (AIST)
11:20 "Epitaxial graphene on Si substrate mediated by an ultra-thin SiC layer"	Prof. M. Suemitsu (Tohoku U.)
12:10 Lunch	
13:00 "Evaluation of number of graphene layers grown on SiC"	Dr. H. Hibino (NTT)
13:50 "Beyond-CMOS applications of graphene based nanoelectronics"	Prof. P. Kim (Columbia U.)
14:40 Summary	Prof. T. Hiramoto (Univ. of Tokyo) or Dr. Y. Awano (Fujitsu)

理論予測：ゼロエネルギーでゼロバンドギャップだが  
群速度を持つ。フォノン散乱によって有限の伝導率を持つ。

Electronic States and Transport in Graphene and Nanotube

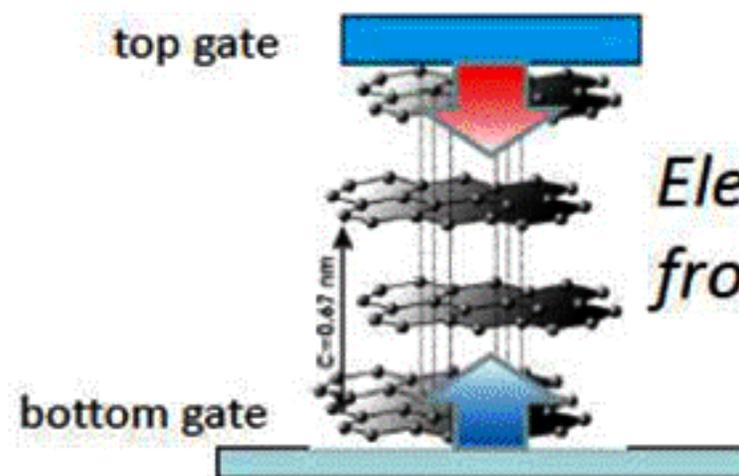
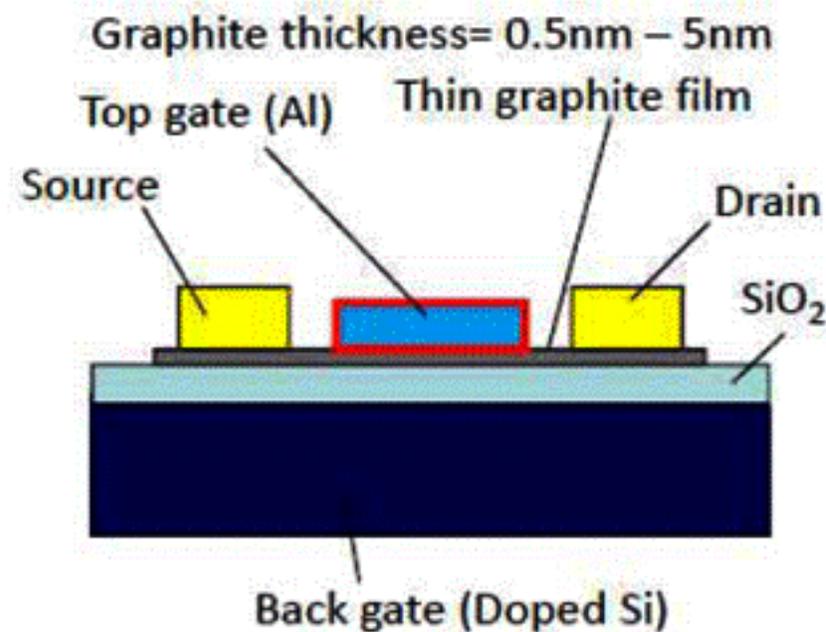
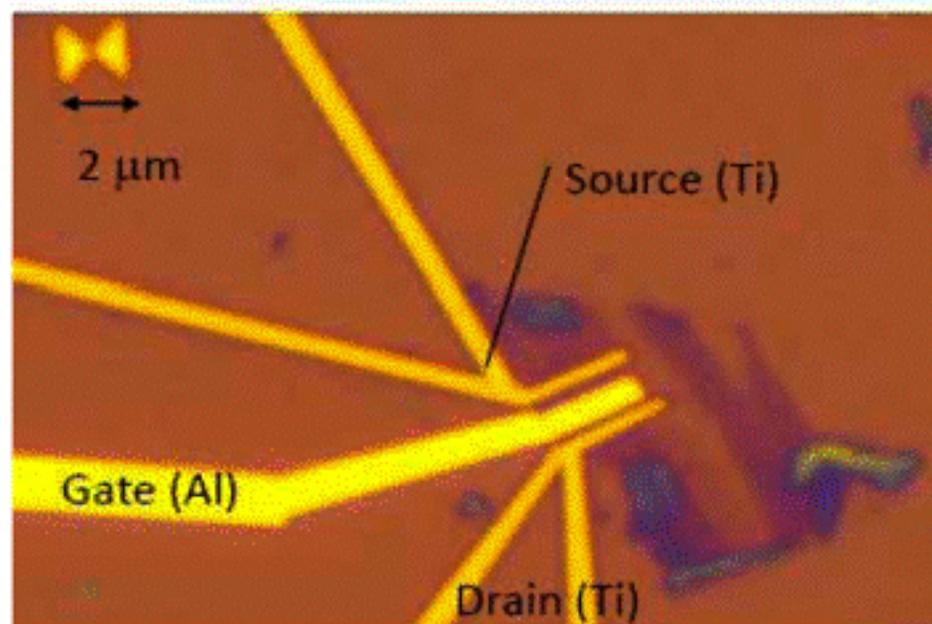
Tsuneya ANDO

1. Electronic states
  - Weyl's equation for neutrino
  - Berry's phase and topological anomaly
2. Zero-mode anomalies
  - Density of states and conductivity
  - Effects of level broadening
3. Special time-reversal symmetry
4. Phonons and electron-phonon interaction
  - Acoustic phonon
  - Optical phonon
  - Zone-boundary phonon
5. Multi-layer graphene
6. Summary



数層グラフェンに垂直電界を加えることで、電子状態の対象性を乱すことでバンドギャップの発生を実測（理論予測を実証）

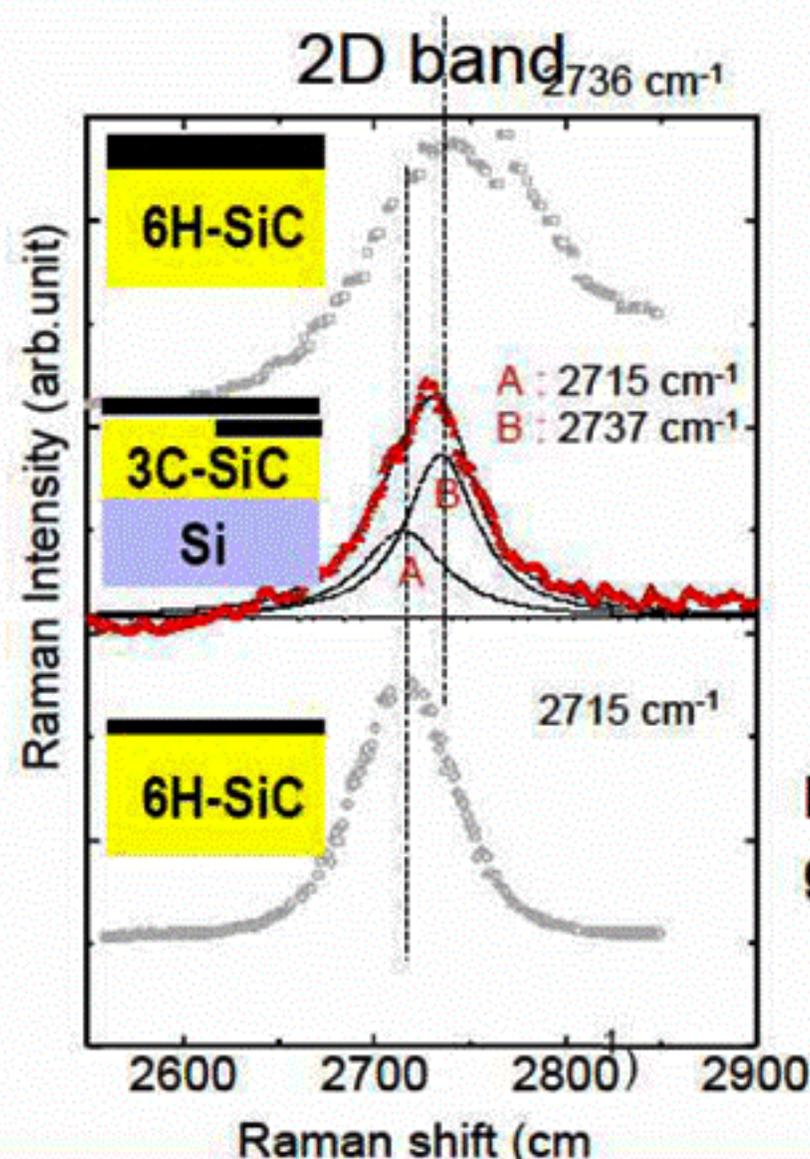
## dual-gate graphite FET



*Electric fields are applied from top and bottom gates.*

Si(110)基板に格子整合の良いSiC(111)をエピ成長し、高温処理 (>1000°C)により、2層グラフェンの成長(位置制御)に成功

### Comparison of the Raman 2D band



A peak → Single-layer EG on 6H-SiC

B peak → Double-layer EG on 6H-SiC

**Good agreement!**

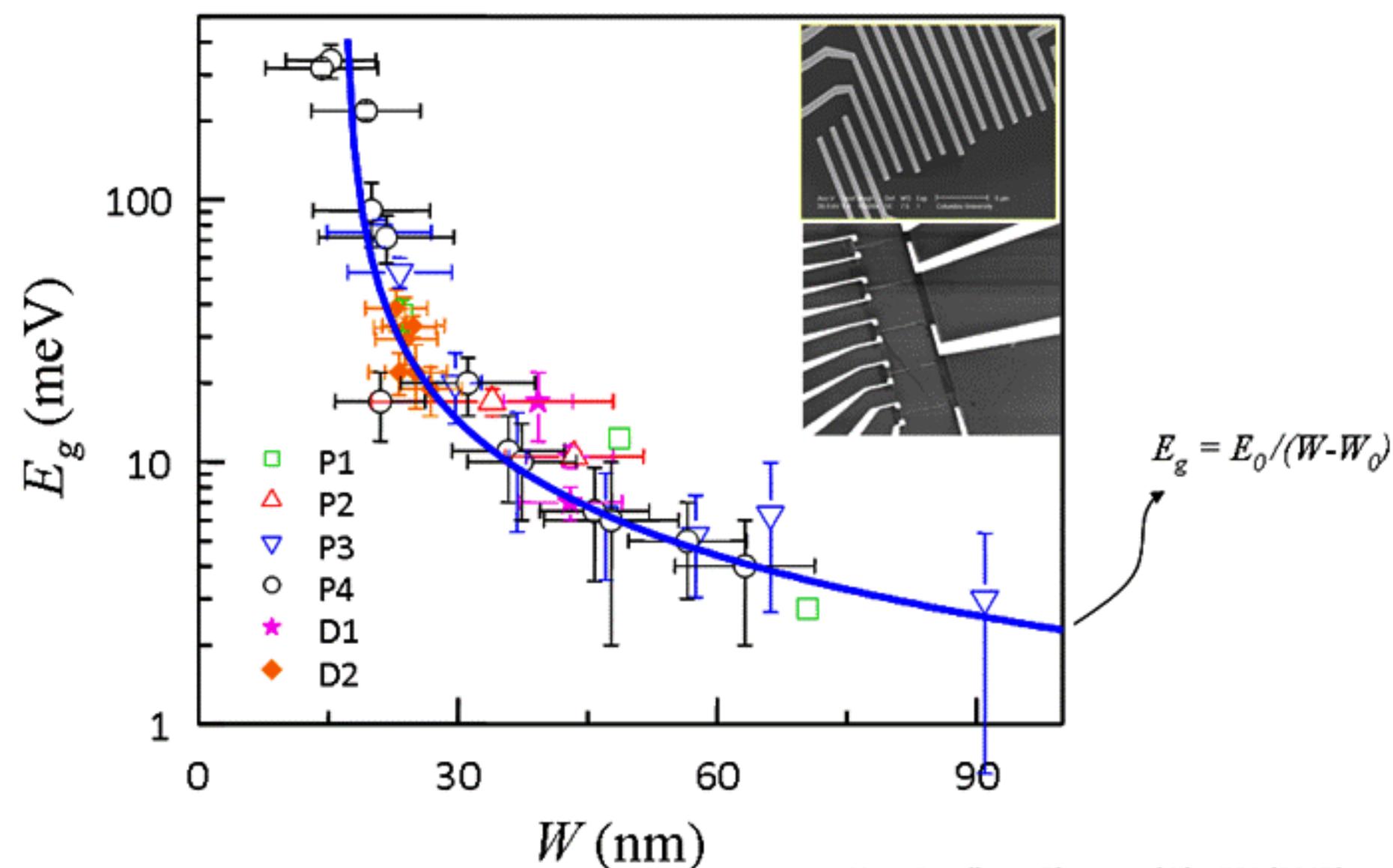


Formation of a single and a two-layer graphene films on SiC(111)/Si(110)

Ni *et al.*, PHYSICAL REVIEW B 77, 115416 (2008)

グラフェンをナノリボン化することで量子効果が働き、有限のバンドギャップが得られることを実測。今後、エッジ制御が重要

### Scaling of Energy Gaps in Graphene Nanoribbons



# グラフェンに関する調査 #2 (米・欧企画)

8:00AM-11:30AM PDT

12:00AM-3:30AM (Oct. 17) Japan

## Teleconference Information

8:05AM Introduction & Japan WS Summary M. Garner

## CVD on Ruthenium, Silicon, etc.

8:20AM Graphene CVD

Alexei Preobrajenski (Lund Univ.)

8:50AM Graphene CVD on Ir 111

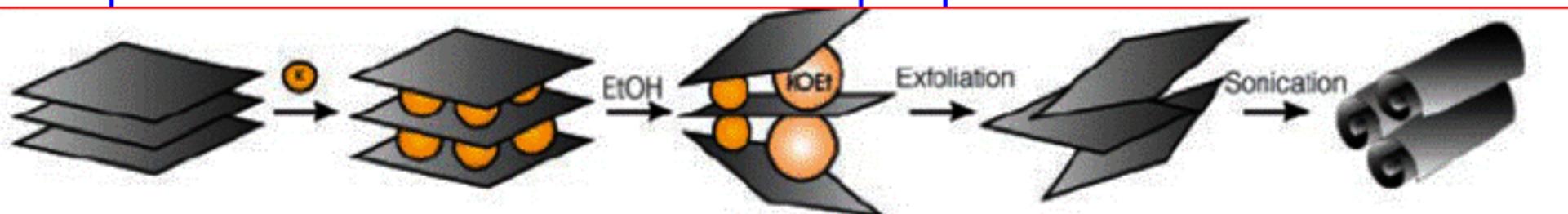
Johann Coraux (Univ. Cologne)

9:20AM Discussion

## Liquid Phase Exfoliation & Deposition

9:30AM Graphene exfoliation & electrical properties

10:00AM



## Graphene

10:10AM Graphene Oxide Deposition

C Gomez-Navarro(EPFL)

10:40AM Graphene Oxide Deposition

Vincent Tung (UCLA)

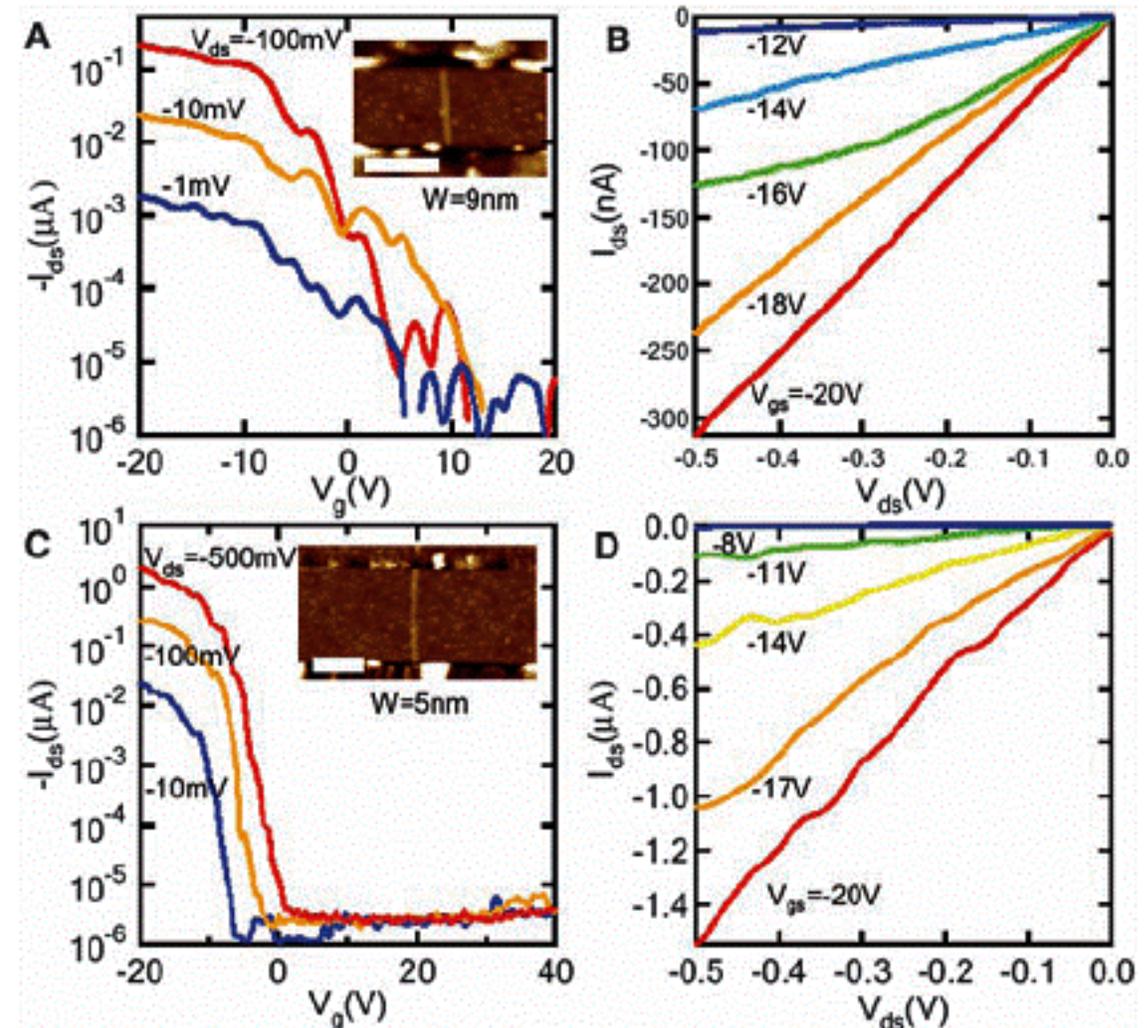
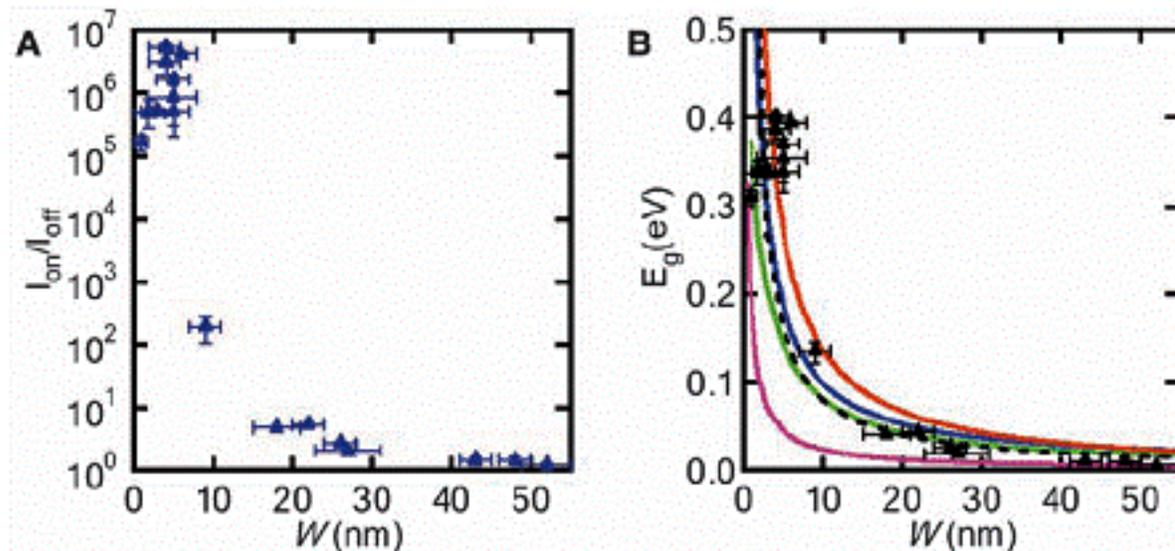
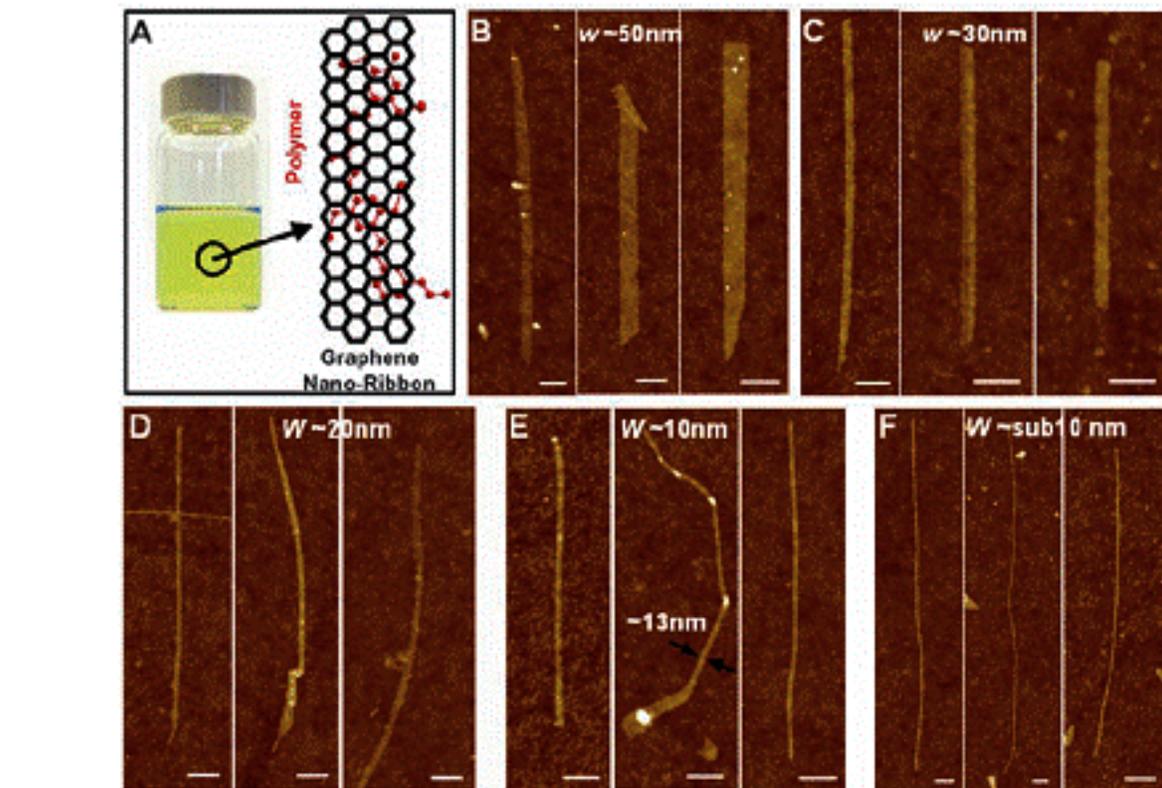
11:10AM Discussion

11:20AM Meeting Summary & Next Steps M. Garner

11:30AM Close Meeting

# “Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors” by Prof. H. Dai (Stanford Univ.)

液中超音波処理でグラフェンのナノリボン化に成功  
FETを作製し、リボン幅によるバンドギャップ変化を観測

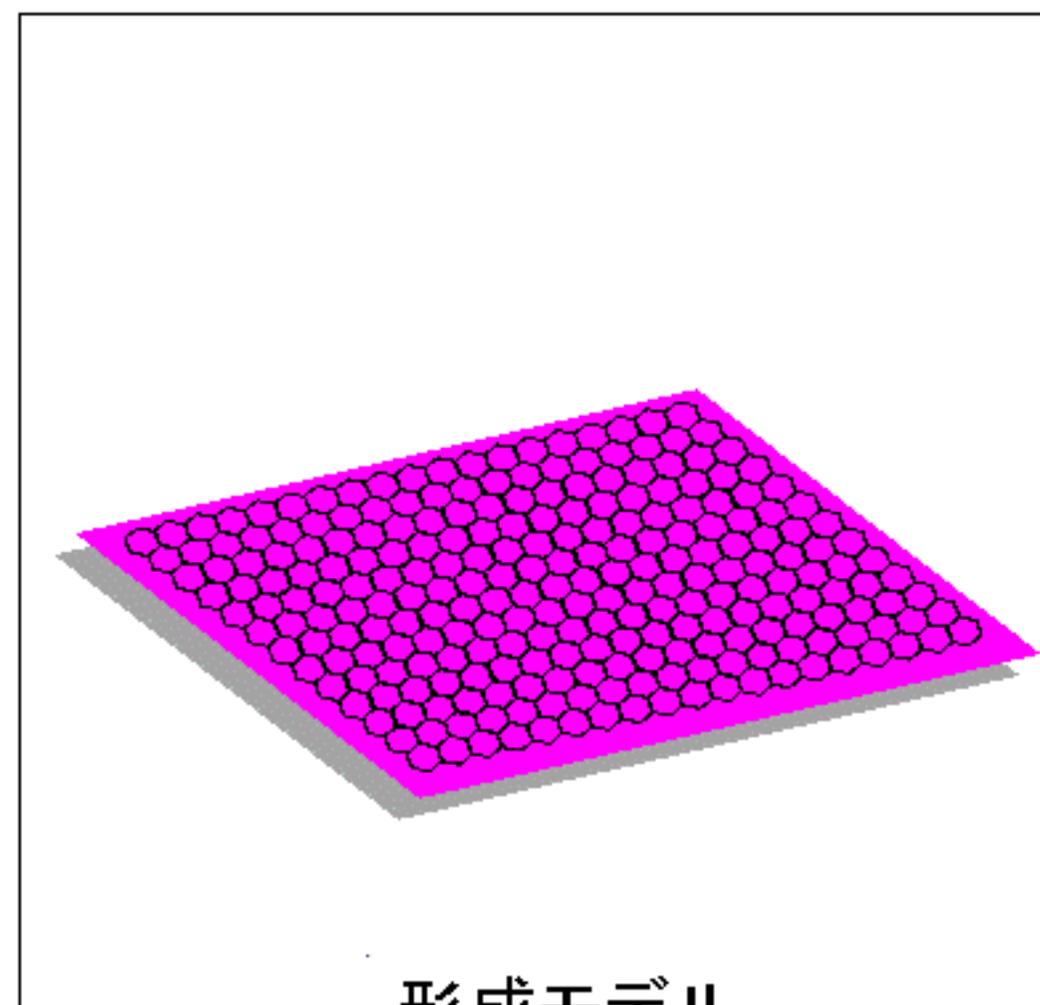
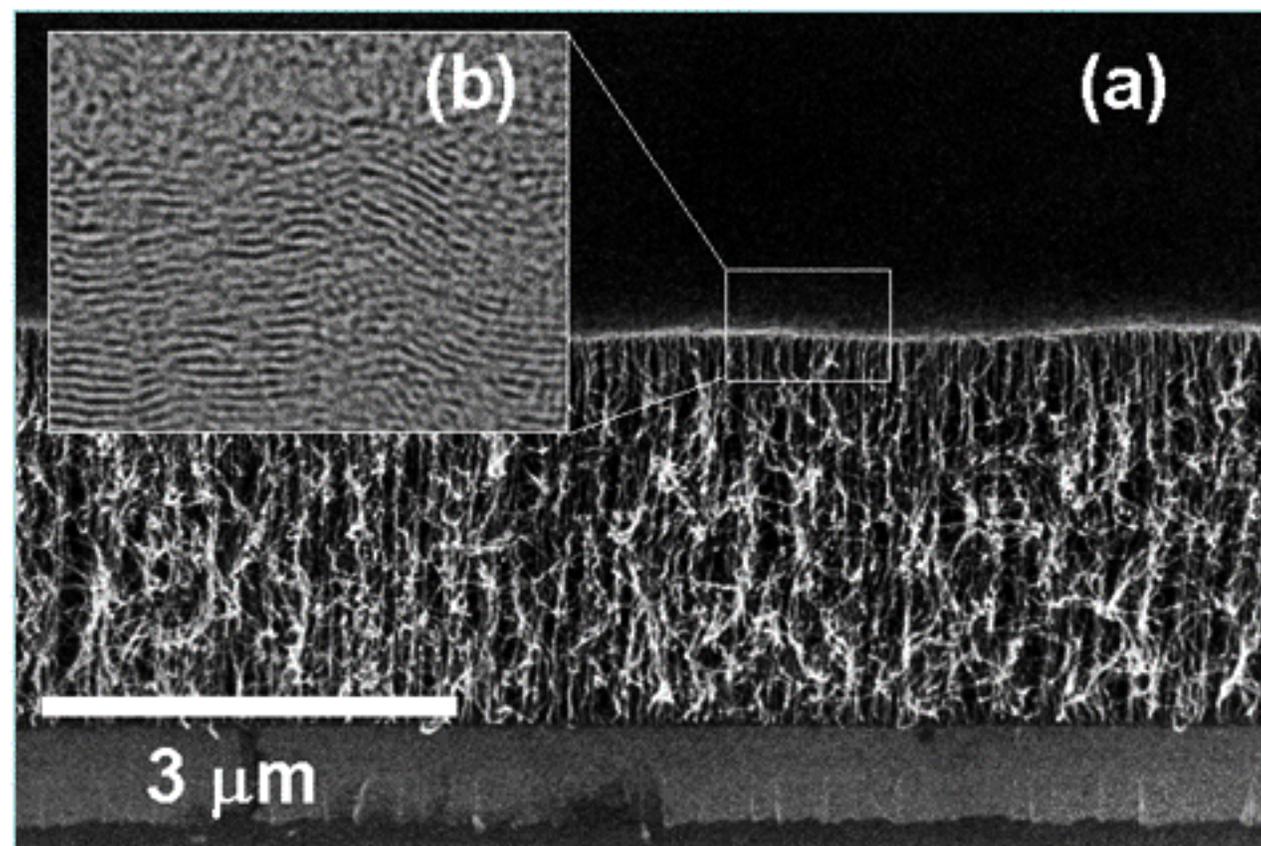


Li et al., *Science* **319**, 1229 (2008)

“Self-organization of Novel Carbon Composite Structure: Graphene Multi-Layers Combined Perpendicularly with Aligned Carbon Nanotubes”  
by Drs. D. Kondo, S. Sato and Y. Awano (Fujitsu Labs.)

グラフェンとCNTの複合構造体の発見  
500°C程度の低温CVDでグラフェン成長が可能

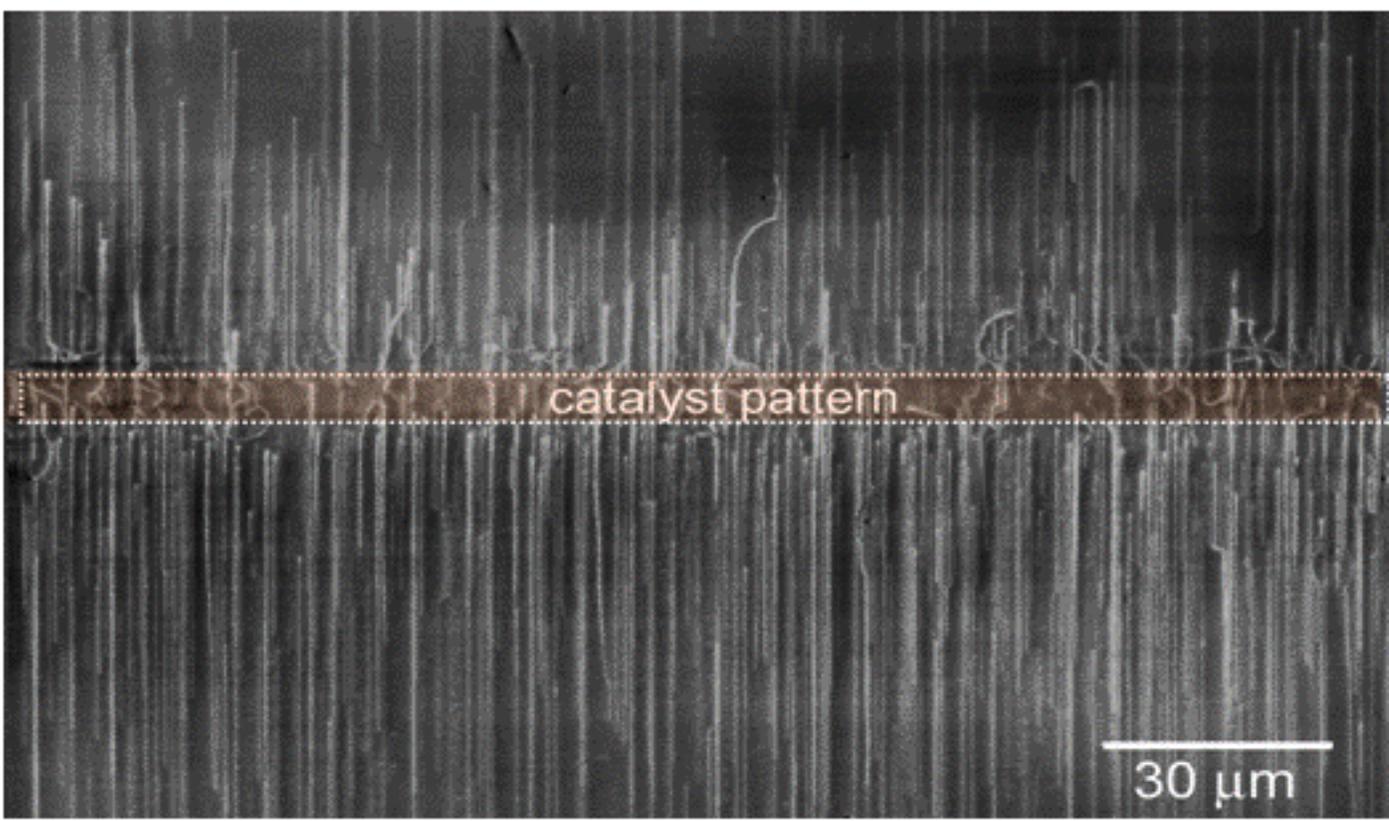
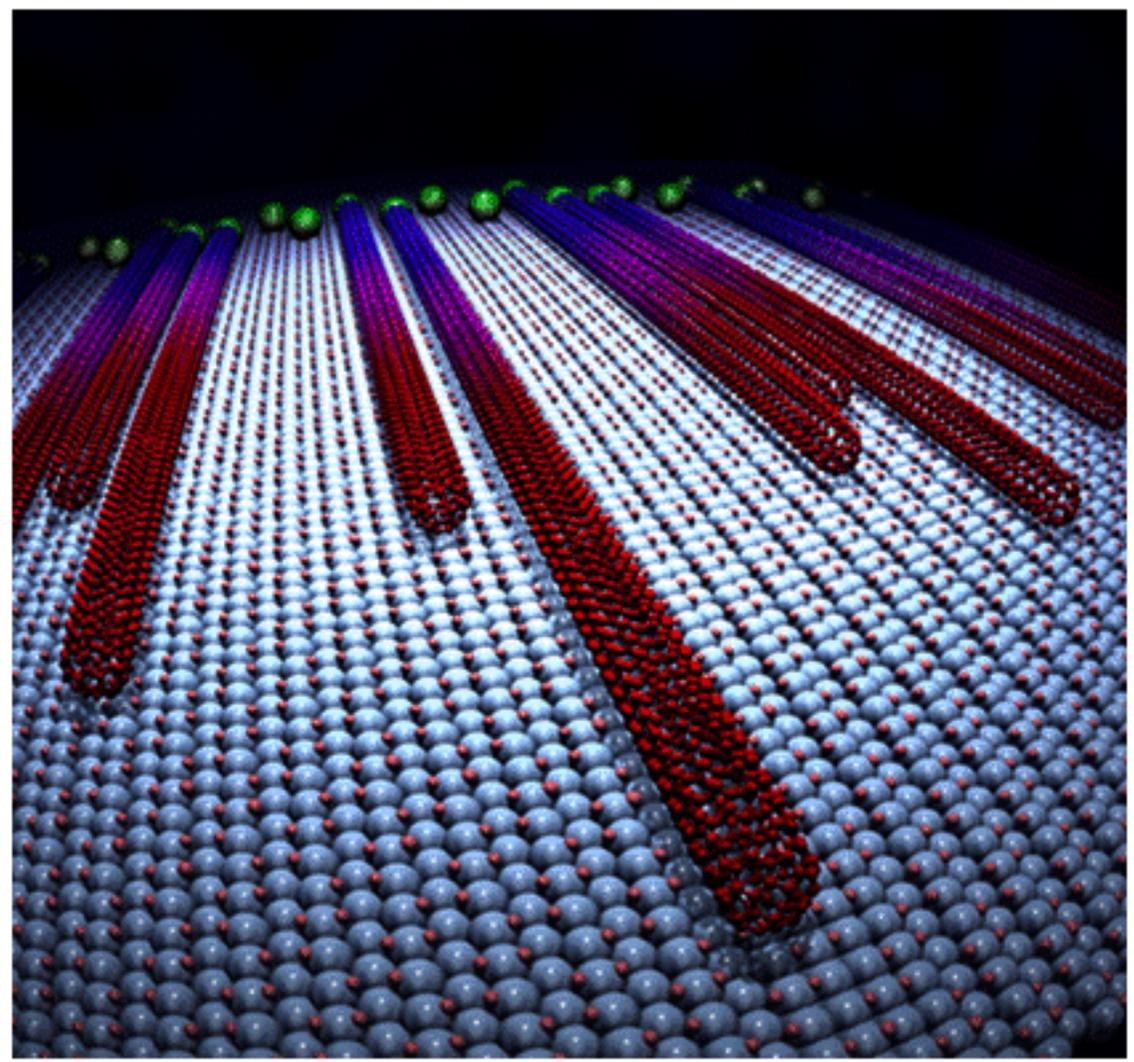
成長温度 510°C



形成モデル

D. Kondo, et al., (APEX), 2008.3

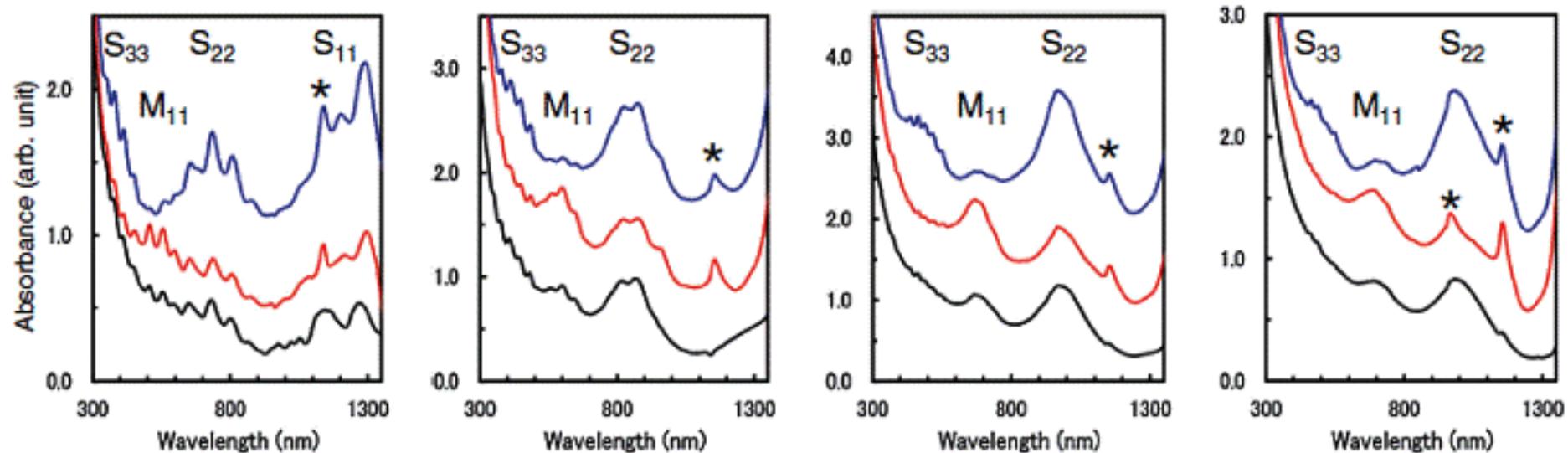
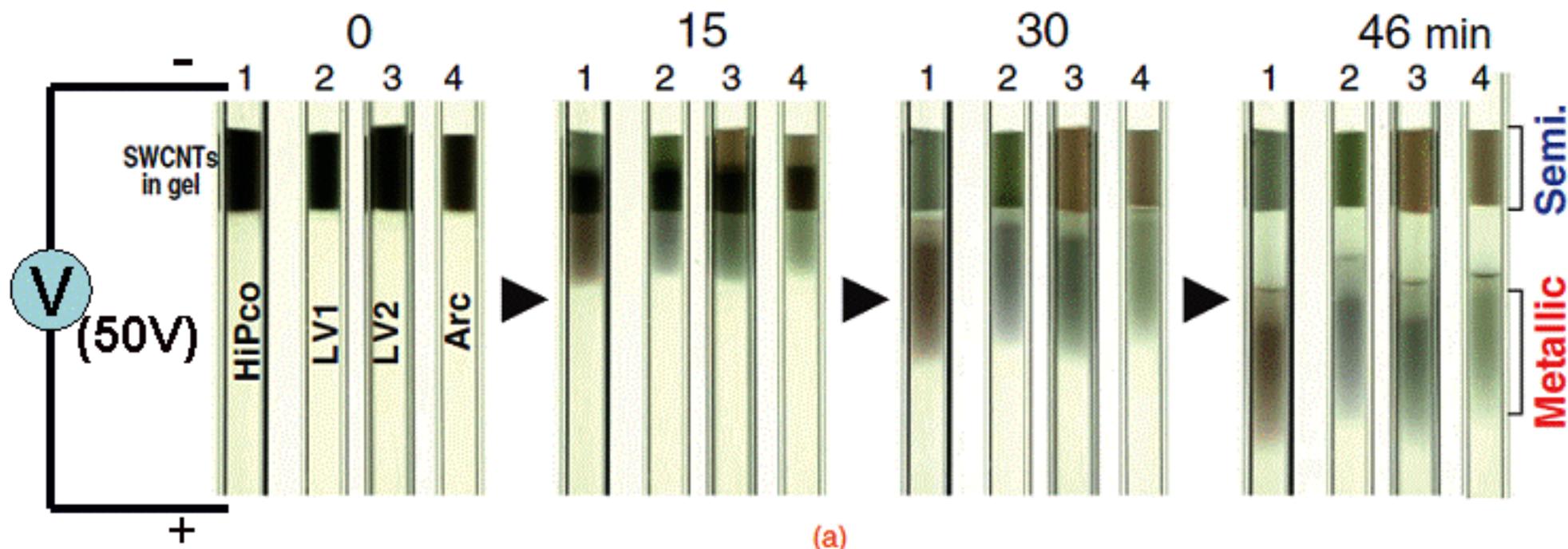
AlN基板表面の結晶方位を利用し、CNTの方向制御成長に成功



H. Ago et al., J. Phys. Chem. C 112, 18350 (2008).

# “Separation of Metallic and Semiconducting SWNTs by Agarose Gel Electrophoresis” by Drs. Tanaka and K. Kataura (AIST)

アガロースゲルを用いた電気泳動法によって、CNTの  
高効率な金属・半導体分離95%（半導体成分）に成功



## まとめ

- ERMは委員数を増やして活動中
- 国内活動として、クロスカット会議を増やし、Near termから Long termまでのニーズ調査中
- ERDと共同でBeyond CMOS候補の推薦作業を実施：  
「カーボンベースエレクトロニクス」を今後リソース集中し、また詳細なロードマップを作成すべき候補に推薦
- カーボンベースナノエレクトロニクスの調査活動を増強
- 時間的要請を入れたテーブルを2009年度版に向けて作成中