

半導体パラダイムシフトにおけるERM

佐藤信太郎 (リーダー、富士通研)

坪 晴子 (幹事、東芝)、秋永広幸 (国際担当、産総研)、栗野祐二 (慶應大)、市原 学 (東理大)、
内田建 (慶應大)、大野雄高 (名大)、大森克実 (TOK)、小笹健仁 (産総研)、酒井忠司 (東芝)、
佐々木秀幸 (東芝ナノアナリシス)、品田高宏 (東北大)、杉山直之 (東レリサーチ)、
相馬聡文 (神戸大)、戸所義博 (奈良先端大)、富岡泰秀 (産総研)、野田啓 (慶應大)、
松倉文礼 (東北大)、松澤伸行 (ソニー)、宮本良之 (産総研)、山田茂 (イビデン)

BC	Beyond CMOS
BTBT	benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene
BTO	BaTiO ₃
LSMO	(La,Sr)MnO ₃
CNT	Carbon Nanotube
DSA	Directed Self Assembly
DPC	Differential Phase Contrast (微分位相コントラスト)
ERD	Emerging Research Device (WG)
ERM	Emerging Research Material (WG)
ESH	Environment, Safety and Health
EUV	Extreme Ultra-Violet
FDSOI	Fully Depleted Silicon on Insulator
FIB	Focused Ion Beam
FTJ	Ferroelectric Tunnel Junction
MM	More Moore
MtM	More than Moore
PBTTT	Polystyrene-block-Poly(methyl methacrylate)
PFM	Piezoresponse Force Microscopy
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
ReRAM	Resistive Random Access Memory
SAAF	Segmented Annular All-Field Detector
TMDC	Transition Metal Dichalcogenide

1980s

Periodic table showing elements up to 108 (Bohrium). Elements are color-coded by groups: Group 1 (blue), Group 2 (yellow), Groups 3-10 (green), Groups 11-18 (orange).

1990s

Periodic table showing elements up to 118 (Oganesson). Elements are color-coded by groups: Group 1 (blue), Group 2 (yellow), Groups 3-10 (green), Groups 11-18 (orange).

2000s

Periodic table showing elements up to 118 (Oganesson). Elements are color-coded by groups: Group 1 (blue), Group 2 (yellow), Groups 3-10 (green), Groups 11-18 (orange).

1980–2000 Source: Intel

**Si technology:
Material Complexity
Increasing Exponentially**

2000s

Periodic table showing elements up to 118 (Oganesson). Elements are color-coded by groups: Group 1 (blue), Group 2 (yellow), Groups 3-10 (green), Groups 11-18 (orange).

2010s

Periodic table showing elements up to 118 (Oganesson). Elements are color-coded by groups: Group 1 (blue), Group 2 (yellow), Groups 3-10 (green), Groups 11-18 (orange).

2020s ?

微細化はhigh-k、metal gateなどのいわゆるテクノロジーブースターにより延命されてきたが、物理的限界が見えてきた・・・

[illegible]

The diagram illustrates the evolution of semiconductor technologies over time, categorized by the number of elements and the type of technology. The horizontal axis represents 'year'.

- Existing technologies (Pink area):** Labeled 'More Than Moore Elements'. It shows a steep upward trend in the number of elements.
- Extended CMOS (Yellow and Orange areas):**
 - More Than Moore (Yellow area):** Continues the steep upward trend from existing technologies.
 - More Moore (Orange area):** Shows a more gradual, linear increase in the number of elements. It is divided into 'Top-down' (upper part) and 'Bottom-up' (lower part) by a dashed line.
- Beyond CMOS (Green and Cyan areas):**
 - Beyond CMOS (Green area):** Shows a downward trend in the number of elements, indicating a shift from scaling to other paradigms.
 - Beyond CMOS Elements (Cyan area):** Continues the downward trend, representing new technologies that go beyond traditional CMOS scaling.

A vertical blue double-headed arrow on the right side of the diagram is labeled 'Extended CMOS', spanning the yellow and orange areas. A red double-headed arrow is labeled 'Top-down' and 'Bottom-up'.

ERD-WG in Japan

STRJ WS: March 4, 2016, WG13 ERM

➤ WG13 (ERM) のミッション

■ ミッション：

- More Moore、More than Moore、Beyond CMOSテクノロジーのための、研究レベルの材料（research grade materials）を特定、及びモニターし、必要性和現時点でのギャップ、実用化時期を調べること
- 見込みがあり戦略的な研究レベルの材料に関し、関連するITWGやFTWGへのトランジションを容易にすること
- デバイスに破壊的（disruptive）かつ学際的な進歩をもたらす可能性のある、新奇で機能的な研究レベル材料を特定しモニターすること

➤ ERMの国内メンバー

現在21名。ナノエレ全般に対応できる
国内有数の専門家集団。

Sharing roles	Members
Introduction (Scope, etc)	全員(21名)
Emerging Research Device Materials (ERDM)	栗野(慶大) 酒井(東芝) 内田(慶大) 大野(名大)
	佐藤(富士通研) 野田(慶大) 松倉(東北大) 富岡(産総研)
	杉山 (東レリサーチ) 秋永(産総研) 小笹(産総研)
Lithography Materials	戸所(奈良先端大) 大森(TOK) 松澤(ソニー) 品田(東北大)
Interconnects	栗野(慶大) 酒井(東芝) 佐藤(富士通研)
Assembly and Package	山田(イビデン) 佐藤(富士通研) 大野(名大)
Environment, Safety, and Health	市原(東理大)
Metrology	佐々木 (東芝ナノアナリ ス) 杉山 (東レリサーチ) 坪(東芝)
Modeling and Simulation	宮本(産総研) 相馬(神戸大)

「フレキシブル・ストレッチャブルセンサーデバイスの研究開発」

産総研 小笹委員 2015年3月24日

MtM

「ナノカーボンエレクトロニクスの最近の動向」

富士通研 佐藤委員 2015年4月20日

ERDM(MM, BC)

「強相関電子系材料（遷移金属酸化物）における物性探索」

産総研 富岡委員 2015年5月26日

ERDM(BC)

「16/14nm FinFETおよびFDSOI技術の最新トレンド」

東京大学 平本 俊郎 先生 2015年6月26日

MM

「微分位相コントラストイメージング(DPC)を用いた
構造・物性の同時評価への取り組み」

東レリサーチセンター 杉山 直之委員 2015年7月24日

Metrology

「透過電子顕微鏡による材料評価」

産総研 末永 和知様 2015年10月22日

Metrology

「グラフェンのデバイス応用に向けた第一原理計算」

富士通研 實宝 秀幸 様 2015年11月20日

ERDM(MM, BC)

「ヘリウムイオン顕微鏡技術の現状」

産総研 小川 真一様 2015年12月17日

Metrology

「プリントドエレクトロニクス材料・製造技術の展望」

東京大学・産総研 長谷川 達生先生 2016年1月28日

MtM

「二次元高分子錯体、配位ナノシートの合成と性質」

東京大学 西原 寛先生 2016年2月23日

MtM, BC

ヒアリングを通じて新技術・材料についての情報を集めた。
既存枠組みに対応したヒアリングを行うと共に、7つのフォーカス
トピックを意識した講師選定を行った。

注目技術トピックの紹介

最近の進展: DSAではPS-b-PMMAで更なる欠陥改善、また新規材料で<HP10nm加工例が報告。
EUVレジストについては、無機材料応用を用いた系について、検討が深化。

❖ Directed Self Assembly (DSA)

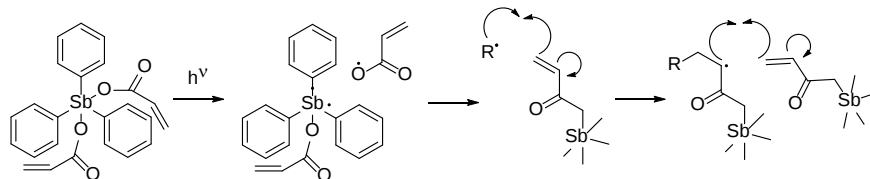
- ◆ PS-b-PMMAを使用したレジストガイドホールシュリンクプロセスにて、欠陥密度0.08DDを達成。
(M. Somerville et al., *Proc. SPIE* **9425** (2015) 94250Q-2)
- ◆ DSAラメラパターンのFin FETパターンニングへの応用例の報告。Cut – 1st HM アプローチ
Fin CD = 15nm
(S. Sayan et al., *Proc. SPIE* **9425** (2015) 94250R-1)

図面使用許諾未取得

❖ EUVレジスト

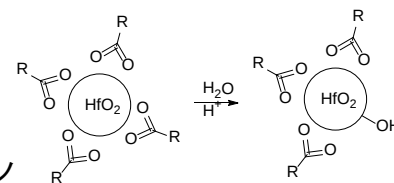
- ◆ トリアリルアンチモン系の材料で、5 mJ/cm²の高感度で、30 nm L/Sパターンが形成。
(Passarelli et al., *Proc. SPIE* **9425** (2015) 94250T-1)

トリアリルアンチモン系材料の反応機構



- ◆ ナノ粒子を用いたレジストについては、14 nm L/S程度の解像度を示すものの、shelf lifeが課題。
(Krysak et al., *Proc. SPIE* **9422** (2015) 942205-1)

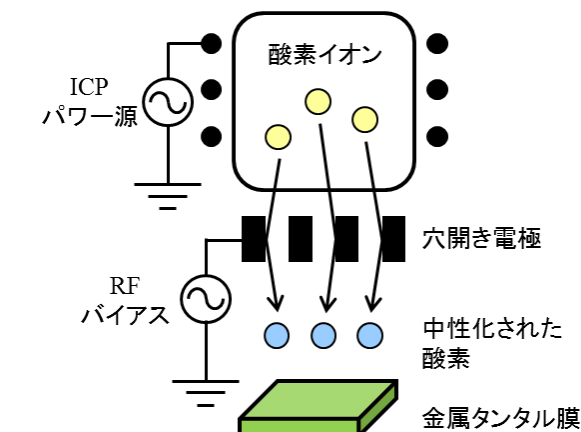
Agingによるりがんどの劣化によるナノ
粒子レジストの変質機構



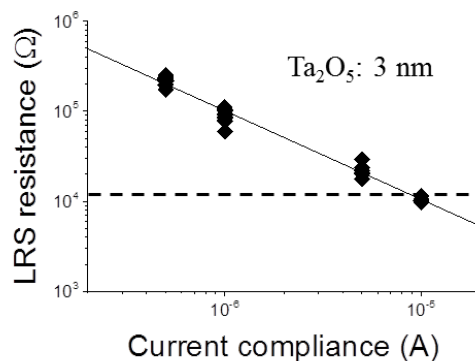
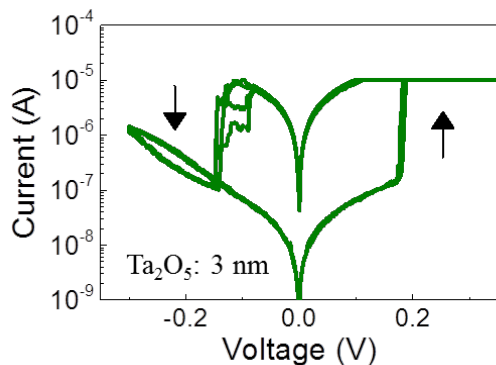
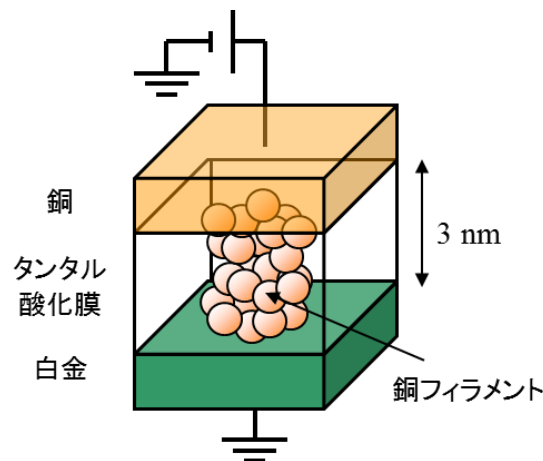
❖ 最近の傾向

- ◆ Appl. Phys. Lett. 他の学術誌では、新材料、フレキシブルデバイス応用等も報告されている
- ◆ 国際会議では、ReRAM動作信頼性向上に関する発表件数が増加を続けている
- ◆ 特に、最近では、ニューロモルフィック素子やノイズ応用等に関する投稿が増加している

❖ トピックス1: 中性酸素照射プロセスを用いた原子スイッチベースメモリの作製



中性化された酸素を室温 & 真空中にて金属膜に照射してナノメートル厚さの金属酸化膜を形成、それをReRAM構造に適用。



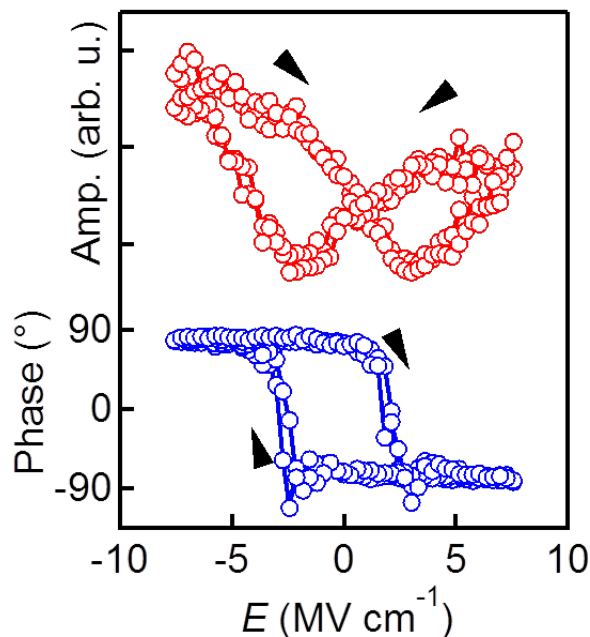
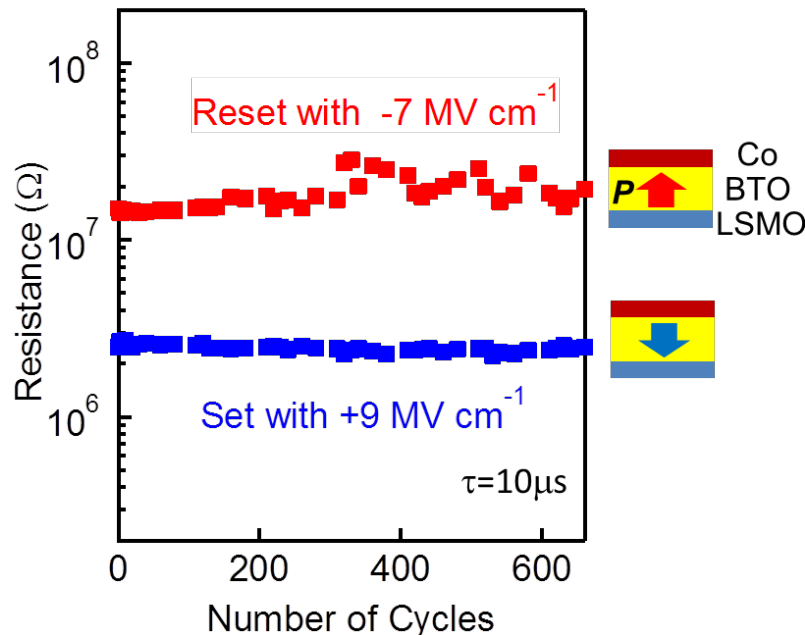
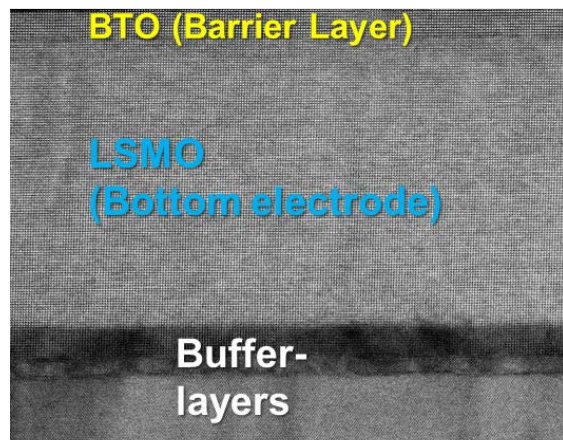
点線は12.9 kΩを示す。この抵抗値はシングルポイントコンタクトの形成を意味する。 $(G_0=2e^2/h)$
また、ナノメートル厚さの金属酸化膜においてマルチレベルスイッチングを実現。

By courtesy of T. Ohno (Tohoku Univ.), JST さきがけ

Ref. T. Ohno et al., Appl. Phys. Lett. **106**, 173110 (2015).

Work in Progress - Do not publish

◆トピックス2: 強誘電体のReRAM応用



(左上) 強誘電(BTO)・下部電極(LSMO)
エピタキシャル ヘテロ構造 (Si基板上)

(左下) PFMによるナノスケール強誘電性
(BTO膜厚 ~ 4 nm)の観測

(右上) Ferroelectric Tunnel Junction (上部電極:Co)
における、パルス電圧誘起 抵抗スイッチング

H. Yamada et al., Adv. Electronic Mater. 2, published online (2016)

By courtesy of H. Yamada (AIST), JSTさきがけ

Work in Progress - Do not publish

➤ 複合酸化物材料

❖ VO_2 ; emergent switching devices and sensors

・ultrathin (2 nm) VO_2 film の金属絶縁体転移

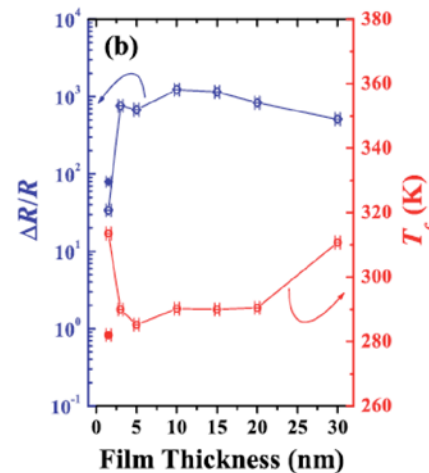
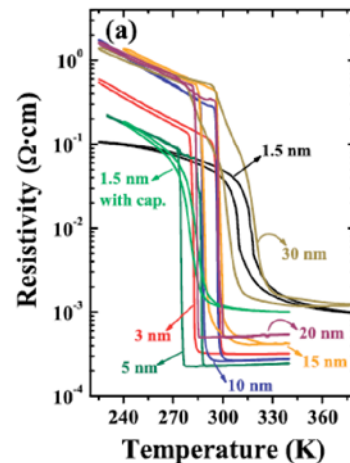
“Improved metal-insulator transition characteristics of ultrathin VO_2 epitaxial films by optimized surface preparation of rutile TiO_2 substrates”

K. Martens, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 081918 (2014).

・金属絶縁体転移の膜厚依存性

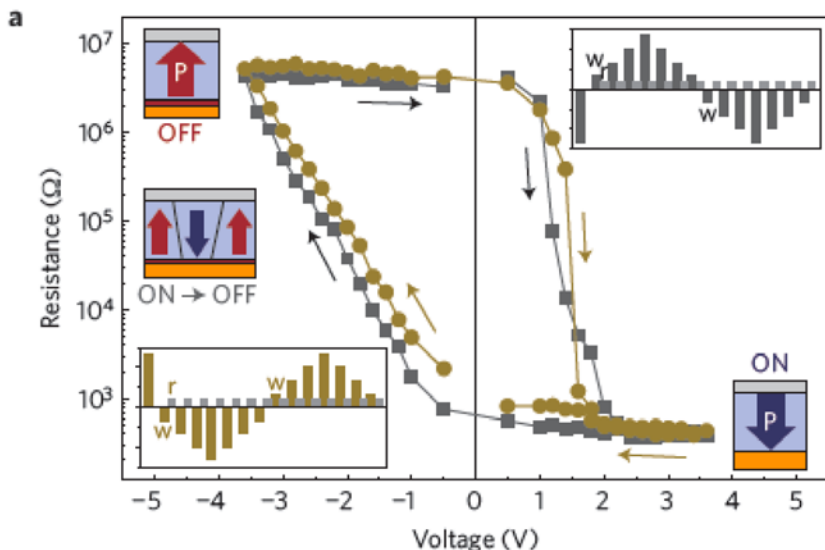
“Transport properties of ultra-thin VO_2 films on (001) TiO_2 grown by reactive molecular-beam epitaxy”

H. Paik, et al., *Appl. Phys. Lett.* **107**, 163101 (2015).



Reprinted by permission from K. Martens, et al., *Appl. Phys. Lett.* 107, 163101 (2015). Copyright (2015), AIP Publishing LLC.

❖ 強誘電トンネル接合($\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$)



“Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions”

Z. Wen, et al., *Nat. Mater.* **12**, 617 (2013). **

n型酸化物半導体電極 ($\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$) (黄色)を用いることにより、室温における ON/OFF 比が大幅に増大

Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Z. Wen, et al., *Nat. Mater.* 12, 617 (2013), copyright (2013).

・FTJ device のSi基板上への形成に成功 ($\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Si}$)

“Functional ferroelectric tunnel junctions on silicon”, R. Guo, et al., *Scientific Reports* **5**, 12576 (2015).

新材料、新規現象によるスピントロニクスデバイスの高性能化

❖ 反強磁性体スピントロニクスデバイス

反強磁性体: ・ マクロな磁化を持たない → 外部磁界擾乱に堅牢 → 電氣的磁気状態操作が必要
・ 高共鳴周波数($\sim$ THz) → 高速・高周波デバイス応用

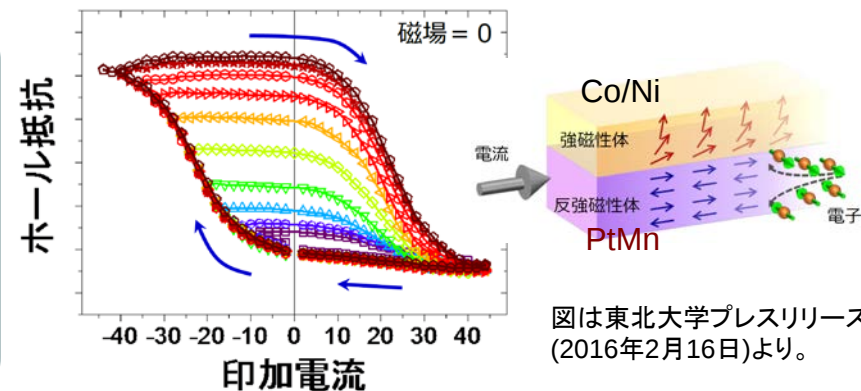
◆ 電流パルスによる反強磁性体の抵抗値のスイッチング

(P. Wadley *et al.*, Science **351**, 587 (2016).)

◆ 反強磁性体中の電流誘起スピン流を用いた強磁性体のアナログ的磁化スイッチング

(S. Fukami *et al.*, Nat. Mater. (2016).)

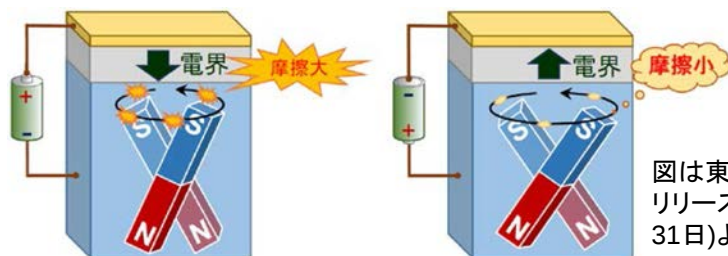
図面使用許諾未取得



❖ 磁気摩擦の電氣的制御

◆ 強磁性体の磁気緩和定数の電界制御

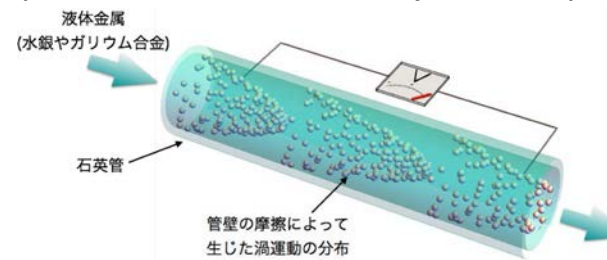
(L. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 047204 (2015).)



❖ 液体金属流からのスピン流生成

◆ 新規発電手法

(R. Takahashi *et al.*, Nat. Phys. **12**, 52 (2016).)



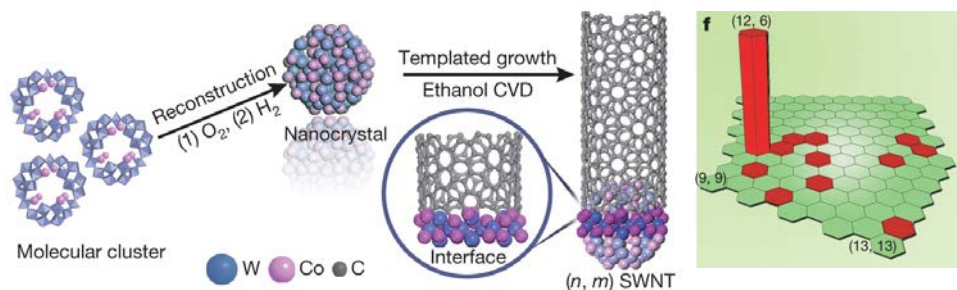
➤ ナノカーボン材料 (CNT)

担当: 大野委員



❖ カイラリティ選択成長

- ◆ 2元触媒によるカイラリティの選択成長 (Yang et al., Nature 510, 522 (2014))
- ◆ 有機合成により設計されたキャップ構造を用いた選択成長 (Sanchez-Valencia et al., Nature 512, 61 (2014))

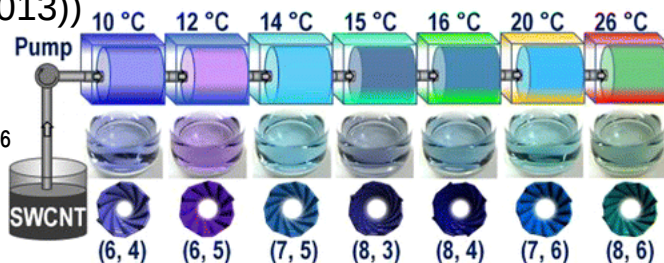


(Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Yang et al., Nature 510, 522 (2014), copyright 2014)

❖ 分離技術

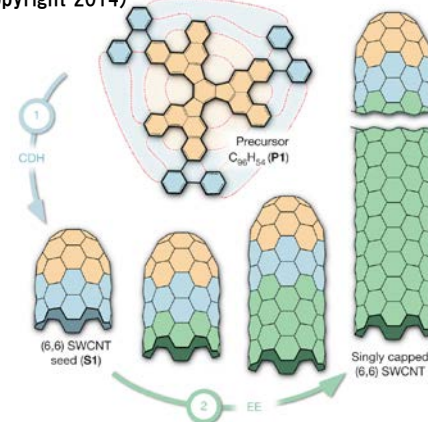
- ◆ クロマトグラフィによる高速・大量分離 (Liu et al., Nano Lett. 13, 1996 (2013))

Reprinted with permission Liu et al., Nano Lett. 13, 1996 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society



❖ 低抵抗コンタクト形成

- ◆ Mo電極によるエンドボンディング (Q. Cao, Science 350, 68 (2015))



(Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Sanchez-Valencia et al., Nature 512, 61 (2014), copyright 2014)

図面使用許諾未取得

図面使用許諾未取得

➤ 二次元材料(グラフェン・TMDC)

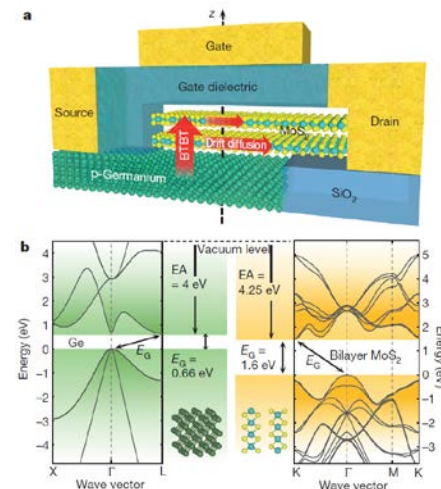
最近の注目トピック

担当: 佐藤委員

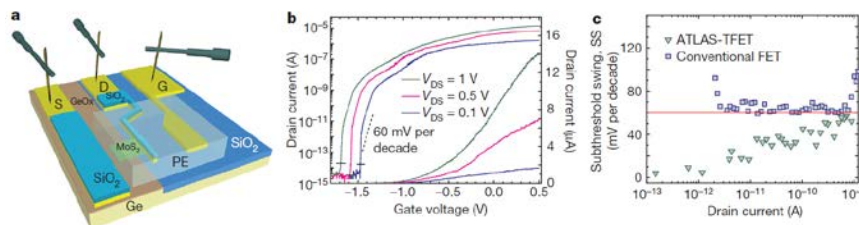


❖ p-Ge、n-MoS₂のヘテロ接合を利用したTFET

- ◆ 4桁の平均で、31.1 mV/decadeのSSが得られた。ただしゲートにイオン性液体を使用。
(Sarkar et al, Nature 526, 91 (2015))

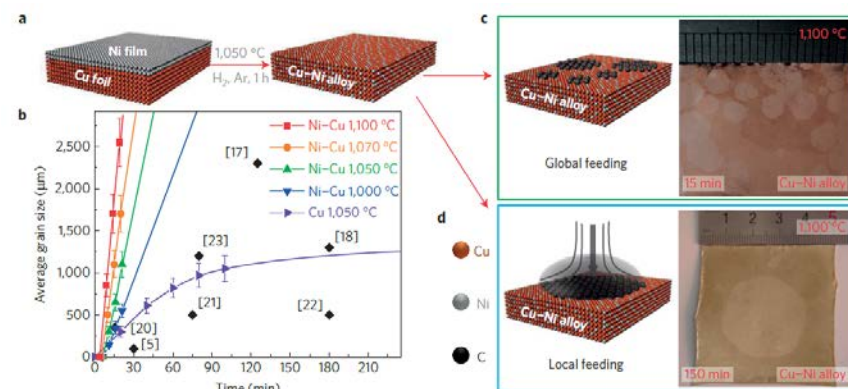


(Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Sarkar et al., Nature 526, 91 (2015), copyright 2015)



❖ インチサイズの単結晶グラフェンの高速成長

- ◆ Cu-Ni合金を触媒に用い、原料ガスをローカルに供給することにより、単結晶のインチサイズのグラフェンの形成に成功 (1.5インチ/2.5時間)
(Chen et al., Nature Materials 15, 43 (2016))

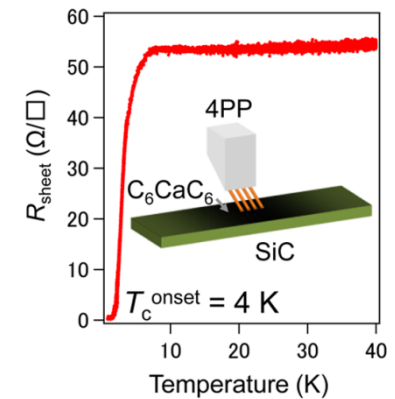


(Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Chen et al., Nature Materials 15, 43 (2016), copyright 2016)

❖ 2層グラフェン、Caインターカレーションによる超伝導を直接観測

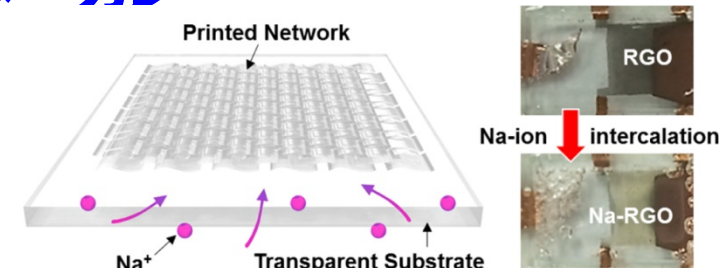
- 2D構造 (C₆/Ca/C₆) による超伝導発現を実証、基板に依存しない原子層厚みの2D超伝導配線の可能性

Reprinted with permission from S. Ichinokura et al, ACS Nano DOI:10.1021/acsnano.5b07848 (2016). Copyright 2016 American Chemical Society.



❖ 還元酸化グラフェン透明電極、Naインターカレーションにより導電性と透明性を向上

- 還元酸化グラフェン (RGO) は層間が広いことから、Naをインターカレーションでき、導電性 (83k $\Rightarrow$ 311 Ω /sq) と透明性 (36 $\Rightarrow$ 79%) を向上

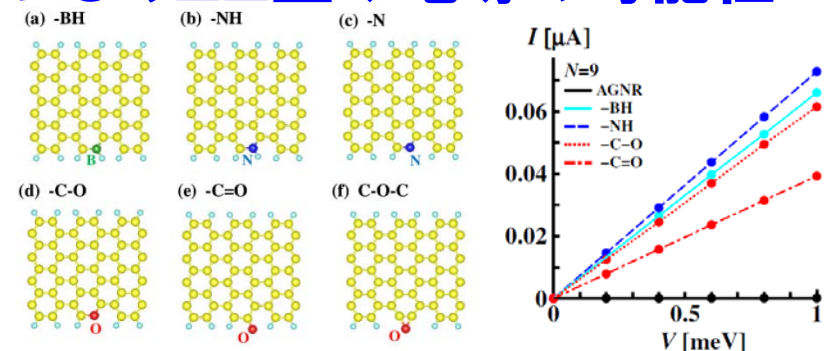


Reprinted with permission from J. Wan et al, Nano Lett., 15, 3763 (2015). Copyright 2016 American Chemical Society.

❖ ACエッジでも終端元素・構造制御によりZZ並み電導の可能性

- グラフェンはZZ (ジグザグ) エッジにより高い電導性が予測されている (エッジ状態発現)
- AC (アームチェア) エッジでも、エッジをN、O等による終端でZZ並みの伝導性発現を予測 (Y. Nishida et al., JJAP, 54, 015101 (2015))

Copyright (2015) The Japan Society of Applied Physics



❖ 塗布型有機半導体薄膜トランジスタ

- ◆ 液晶性BTBT有機低分子を半導体薄膜層とする有機薄膜トランジスタ(OFETs)において、移動度:12.5、バラつき σ :1.0を達成。

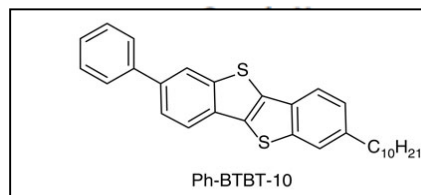


Table 1 | Variations of FET mobility in five films.

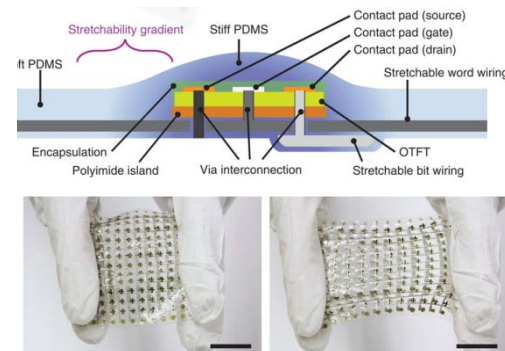
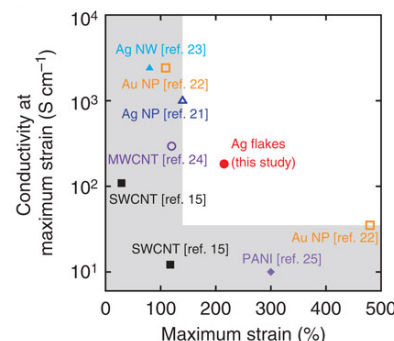
μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	σ	σ/μ (%)
11.0	0.8	7
12.1	1.0	8
12.0	1.1	10
11.3	1.3	11
12.5	1.0	8

μ , σ and σ/μ indicate the average mobility, s.d. and ratios of s.d., respectively.

(Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: lino et al., Nature Commun., 6, 6828 (2015), copyright 2015)

❖ 柔軟かつ伸縮性のある有機トランジスタアレイ

- ◆ 高い伸縮性(215 %)と電気伝導度(182 S/cm)を両立する導電性エラストマーを開発し、それを応用したストレッチャブルな有機トランジスタアレイや筋電位測定システムを作製。



(Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Matsuhisa et al., Nature Commun 6, 7461 (2015), copyright 2015)

❖ 有機デジタル人工皮膚

- ◆ 感圧センシングポリマー、有機オシレータ、LEDを組み合わせた有機フレキシブル回路を開発。光パルスを経路に照射し、ニューロン活動電位に作用させる事に成功。

図面使用許諾未取得

(Tee et al., Science 350, 313 (2015))

STRJ WS: March 4, 2016, WG13 ERM

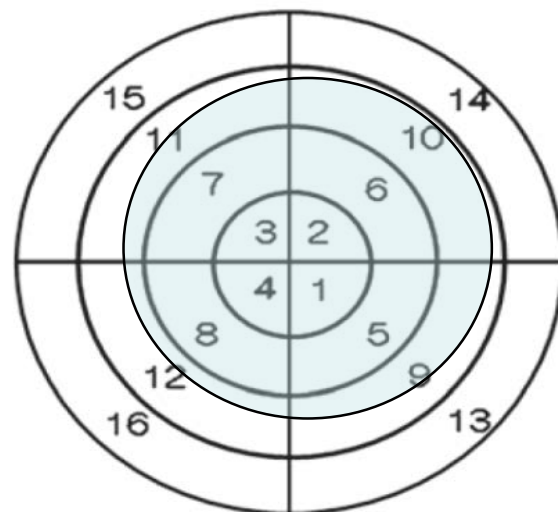
□ 新たな構造／物性（電磁場分布）同時評価方法

Segmented Annular All-Field Detector (SAAF: 多分割環状検出器) を用いた位相差顕微鏡 (DPC: Differential Phase Contrast) 法の発展

試料が持つ「場」によって入射電子線が偏向を受ける

多分割STEM検出器の模式図

図面使用許諾未取得



By courtesy of Prof. Shibata, University of Tokyo

柴田直哉 顕微鏡 Vol.47, No.3 (2012)

例えば、「10」-「12」の差分を取ることで、偏向をコントラストとして可視化 (Differential phase contrast)

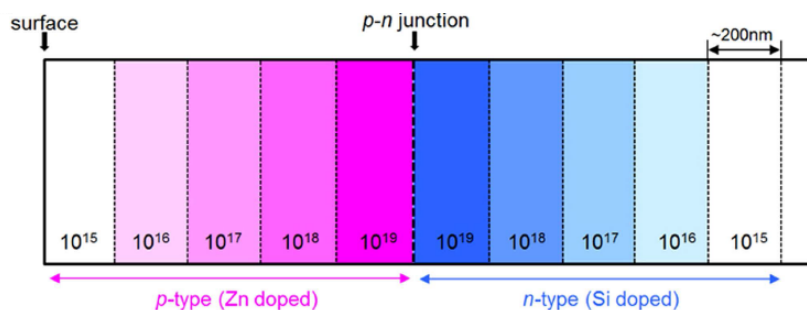
M. Lohr et al. Ultramicroscopy 117 (2012) 7

電子線の偏光を特殊な検出器で検出し、磁場／電場に起因するコントラストを得る

多段ドーピングGaAs中のpn接合位置の可視化

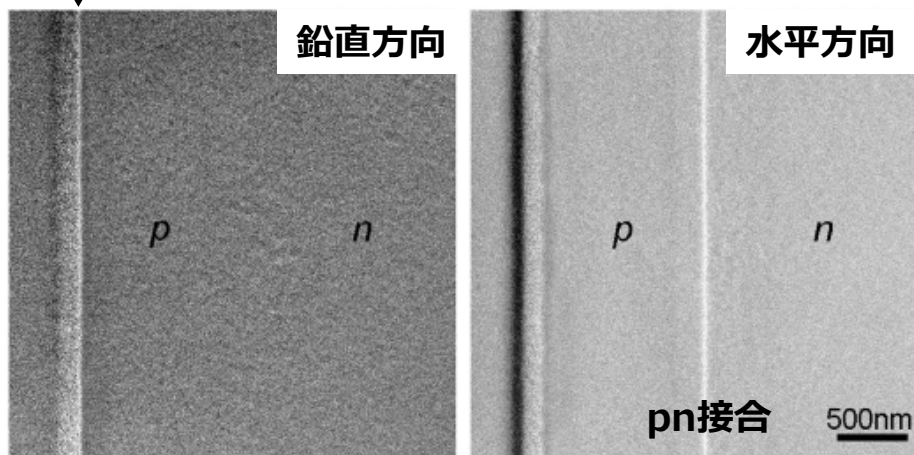
N. Shibata, Scientific Reports 5, 10040 (2015)

サンプルの構成（多段ドーピングGaAs基板）



サンプル
表面
↓

鉛直／水平2方向のDPC像



By courtesy of Prof. Shibata, University of Tokyo

水平方向に配置された検出器の強度差分を用いて、PN接合（内部電位差）を可視化

六方Skymion格子中の磁気構造の可視化

N. Matsumoto et al. Sci. Adv. 2, e1501280 (2016)

磁化ベクトルマップ

磁気ヘリシティ像

図面使用許諾未取得

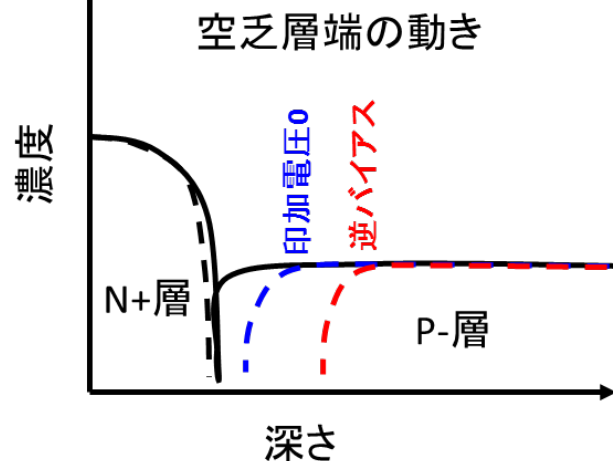
HAADF-STEM像

磁気渦構造の拡大像

DPCを利用することで、磁化の有無だけでなく、磁化方向まで可視化

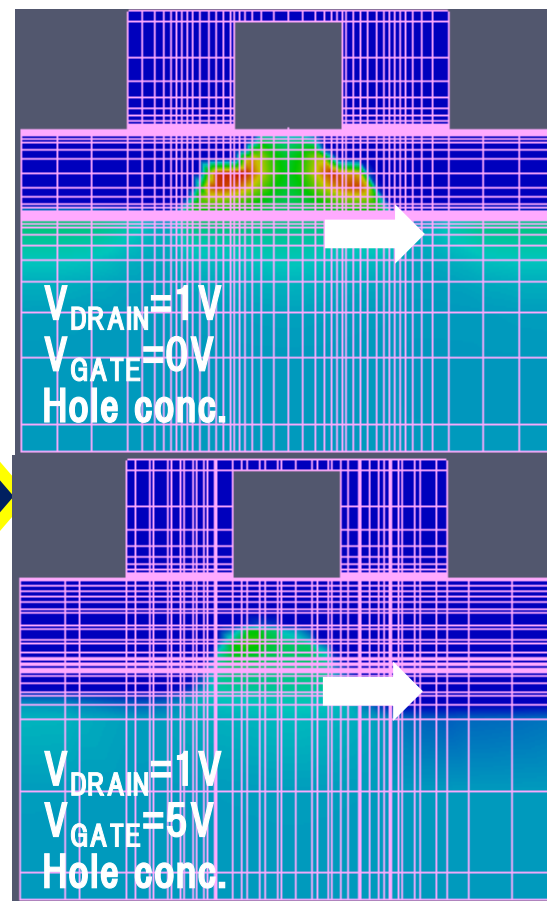
Moving mesh method for device simulation in order to adjust *wide-range* operating biases
K. Fukuda et al., SISPAD Proceedings, pp. 409-412, 2015

Carrier profiles are modulated depending on operating biases



By courtesy of Dr. K. Fukuda, AIST

Mesh grids of simulation need to be moved to adjust modulated profiles of carriers for good precision.



An example of 2D N⁺/P junction

By courtesy of Dr. K. Fukuda, AIST

➤ ESH (環境、健康、安全)

7th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health 18-22 October 2015, Limpopo, South Africa(7NanOEH、第7回国際ナノテクノロジー、労働環境衛生シンポジウム開催) 前回は2013年、名古屋で開催された。

同シンポジウムにおいて、Asia Nano Forum (ANF)、Asia Nano Safe ワークショップが分科会として開かれた。アジアにおけるナノマテリアル安全性研究ネットワーク活動。

バイオアッセイ研究センター 1種類の多層カーボンナノチューブ長期吸入曝露実験
0.2mg/m³曝露によりオスラットにおいて肺腫瘍の有意な増加 0.02mg/ m³では有意な増加なし

MARINA workshop in Tokyo Univ Sci, Kagurazaka, 25 Jan 2016、欧州FP7プロジェクト ナノマテリアルリスク管理(MARINA, Managing Risks of Nanomaterials) ワークショップ開催 (藤島 東京理科大学学長の挨拶を含む)

Tokyo University of Science (TUS、東京理科大学)、National Institute for Material Sciences (NIMS、物質材料研究機構)、Institute of Occupational Medicine Singapore (IOM Singapore、英国労働医学研究所シンガポール支所)による共同開催

まとめ

- 半導体技術は、現在まさにパラダイムシフトを迎えようとしているが、その中で新たな材料(ERM)は鍵を握る
- More Moore、More than Moore、Beyond CMOSいずれの領域においても、新たな興味深い材料、分析技術等が提案されているが、ここでは本年度の動きの一端を報告させて頂いた
- ITRSの後継組織 (IRDS)において、ERMの位置づけは依然不透明であるが、ERMの調査は今後も続けていくべきものと思う