

第 15 章 WG13 ERM

15-1 はじめに

ワーキンググループ 13「Emerging Research Materials」の活動の中で、本年度は特にカーボンベースナノエレクトロニクスに関する話題を中心に報告する。

半導体 LSI は、トランジスタ技術にしても、配線技術にしても、おおよそ微細化とブースターテクノロジーの導入によって発展してきた。今まで LSI に使われてきた材料を考えると、1980 年代は 10 種類程度の元素で全てが賄われていた。90 年代に入っても、微細化がその主な牽引力であり、元素数はさほど増えてはいなかった。ところがその後、微細化だけでは性能の伸びが十分でなくなるにしがたい、high-k ゲート絶縁膜や low-k 層間絶縁膜、多種類のドーピングなど、一気に新しい材料への取り組みが増した。その結果、2000 年代は 60 種類もの材料が使用あるいは検討され、「新材料の世代」に突入したと言っても過言ではない。このことはいわば、材料ブレイクスルーによって LSI 性能を上げるというやり方によって変わってきたことを意味する。ITRS ロードマップでも、以前各章に各々新材料の項目が含まれていたが、2007 年版から、先の世代も見据えて新探究材料(ERM)章が作られた。以上が ERM の誕生の経緯である。

ERM のミッションは、各ワーキンググループの抱える「困難な技術課題」を解決するための、可能性のある新材料を調査し、その技術的課題と時間的要請を明らかにすることにある。すなわち、いつまでにどのような材料が必要とされているか、今、どのような研究の芽があるか、それを実用まで持っていくにはどのような研究をいつまでに行わなければならないのかを示すことにある。一方、ERM のスコープは広い。なぜなら、半導体技術には、トランジスタや配線、実装、プロセス、信頼性、モデリング、計測など、非常に広範囲な技術の集約であり、そのいずれもの技術領域で要求があるためである(図表 15-1)。特に最近、SiCMOS の性能限界がいよいよ見えてきたため、まずは究極まで CMOS の性能を引き出すチャネル材料への要求があり、一方で、2020 年以降のため、CMOS を超える Beyond CMOS と呼ばれる新探究デバイスのための新材料の検討も加わってきたことが挙げられる。例えば、低次元の材料は 2 次元、1 次元、0 次元の電子状態を用いる材料で、いわゆるカーボンナノチューブなどナノ材料が含まれる。また巨大分子や自己組織化材料はプロセスコストを大幅に安くする可能性があり、リソグラフィや実装に使われる可能性も高い。複合金属酸化物やスパイン材料は Beyond CMOS デバイスの材料としても検討されている。

<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- κ 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	

図表 15-1 Emerging Research Materials の応用

図表 15-1 は、各ワーキンググループで、これらのスコープに挙げた材料が「困難な技術課題」を解決する技術としてどのように関係しているかを表している。この図は 2007 年版の ERM 初版にも載せている。非常に多くのワーキンググループが ERM によるブレークスルーに期待を寄せていることが分る。一方、これだけ多種多様な材料を扱うため、国内 ERM グループでは、多くの異なるバックグラウンドを持つ委員を集めることとなった。本年度もその数を増やし、2008 年度末時点で 16 名に達している。このうち 3 名が大学、3 名が独立行政法人、残り 10 名が産業界の委員である。これらの材料の共通点は、寸法がナノであること位である。

本年度の活動として、特に多様なニーズを調査するため、国内委員会でもクロスカット会議を積極的に行った。調査に際しては、現在の LSI プロセスへの整合性に十分配慮しながら、議論をすすめた。また委員同士も専門性に違いがあることから、委員が交代で自身の専門分野を紹介し合うというヒアリングも 4 回実施した。その他、新技術に関するヒアリングは、ITRS の国際活動として頻繁に（おおよそ月に一回程度）テレワークセッションが行われた。従って、ERM は、新しい材料技術の情報を得るには格好の場となっている。

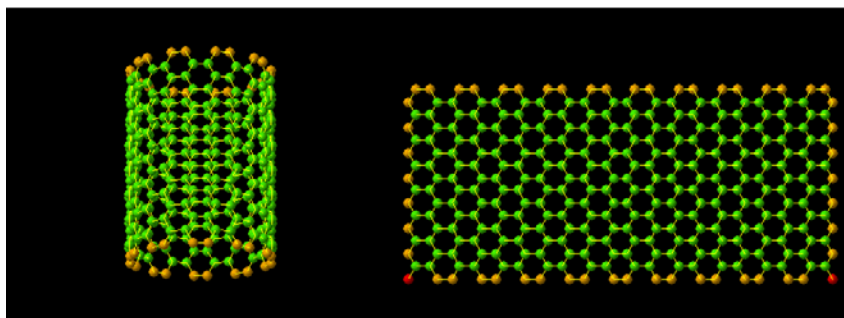
**多様なニーズを調査するため、国内クロスカット会議
(5ワーキンググループ)と講師ヒアリング(4回)を実施**

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)	

図表 15-2 国内委員会でのクロスカット活動について

15-2 カーボンベースナノエレクトロニクスと ERM

ここでは、今回の主題であるカーボンベースナノエレクトロニクスについて説明する。ERD 章でも取り上げられているように、本年度、カーボンベースのナノ材料に関して特筆すべきメッセージを ITRS から出すこととなった。カーボンベースと言っても、その主役は図表 15-3 に原子構造が描かれているカーボンナノチューブとグラフェンである。炭素原子が 6 角形の網の目の構造で結合したシートは、グラフェンと呼ばれ、これをナノメートル程度の直径の円筒状に丸めたものがカーボンナノチューブである(グラフェンを積層したものは、グラファイトとして古くからよく知られた材料である)。カーボンナノチューブには単層、多層のものが含まれる。



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>

図表 15-3 「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

ナノカーボン材料については、すでに 2007 年版 ITRS の ERM 章で、低次元材料テーブル(テーブル ERM4、図表 15-4)として、各種応用技術についての目標値と現状の技術的到達レベルを示した。カーボンナノチューブについては、特に、配線への応用が技術的に先行しており、また実用化を見据えた研究開発が始められていることなどから、日本の ERM が中心となってこのテーブルを作成した。この配線技術は、国内では、MIRAI プロジェクトとして Selete において積極的に進められている。欧米でも類似の研究がなされてきたが、2008 年について MIRAI プロジェクトによく似たターゲットを持つ”VIACARBON”という EU プロジェクトがスタートした。2009 年版のロードマップ改訂の際には、双方のプロジェクト進捗が比較されることになるだろう。

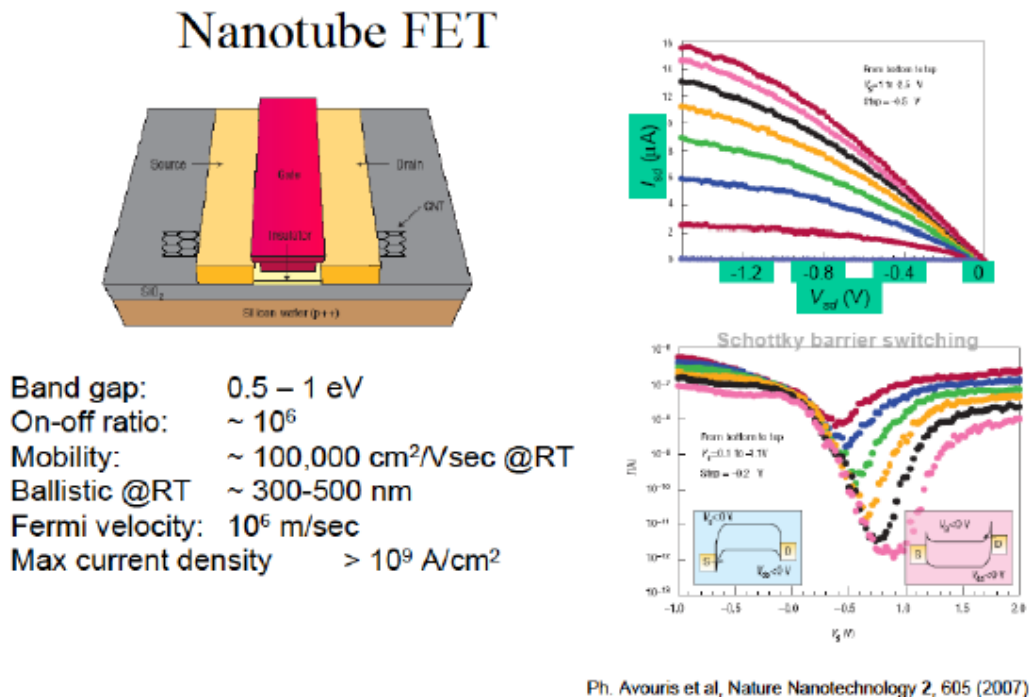
特にナノチューブの配線応用について詳細なテーブルになっている

			Nanotubes for Vias		Nanotubes for Interconnects		
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	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
NTS	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 ²)	Density (≥ 0.05 MWCNT/nm ²)	Density (0.5 SWCNT/nm ²)	–10 ^{–3} radians (0.6 deg)	–10 ^{–3} radians (0.06 deg)
		Demonstrated	–0.01 MWCNTs/nm ² [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]; 40–50 [m]	

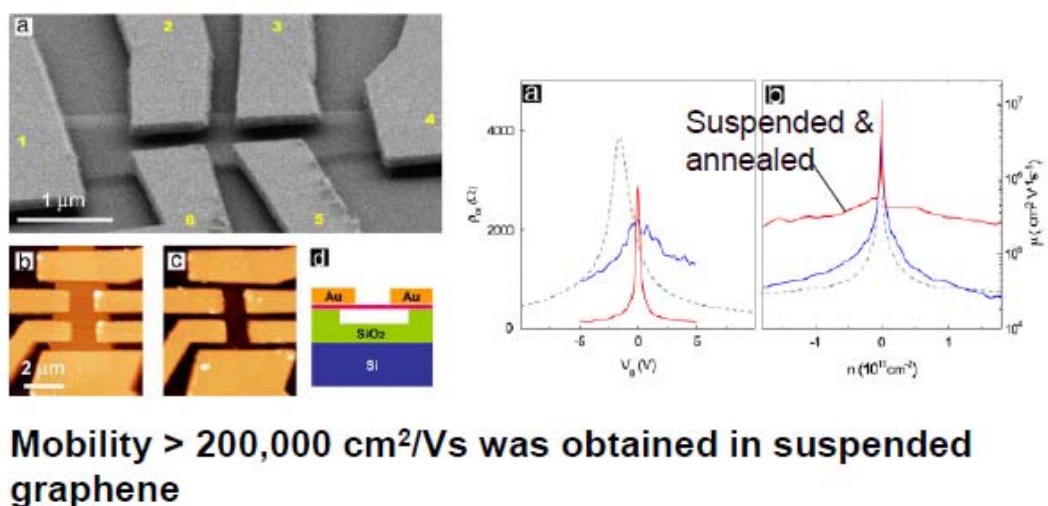
図表 15-4 ITRS ERM 2007 の低次元材料テーブル (Table ERM4)

本年度、ITRS から出された特筆すべきメッセージは、7 月のサンフランシスコ総会において出された Beyond CMOS 候補に関するものである。これは、ERD と ERM のワーキンググループが合同で検討を進めてきたもので、将来のロジックデバイスとして Beyond CMOS の多くの候補技術の中から、最有力技術を投票によって決めるということが行われた。ERD はデバイス性能の面から、ERM は材料の観点から、その可能性を検討した。最終的に絞り込まれた 7 候補は、NEMS、スピン波、スピントルク、原子スイッチ、カーボンベース、単電子、ナノワイヤーである。これらについて、さらに丸 2 日の議論を重ね、最終投票を行った。その結果、「カーボンベースナノエレクトロニクス」を、唯一参加者の 75%以上の賛同によって、今後リソースを投入すべき技術、詳細なロードマップをつくるべき技術として推薦することに決めた。推薦理由は、一つには、カーボンナノチューブやグラフェンが、CMOS のチャネル材料として、今知られる材料の中で最も高い移動度を持ち、究極の材料である可能性があることである。さらにもう一つの理由は、カーボンベース材料はスピン緩和時間が長いという特長があり、Beyond CMOS 候補の中で、関心の高いスピndeバイスのプラットフォームとして期待できるという 2 点である。実際、ナノカーボン関係の研究人口は、ずっと右肩上がりで増え続けており、カーボンナノチューブ関係の論文数は年間 6,000 件にまで上っている。

以下に代表的な研究を 2 つ挙げ示す。図表 15-5 は、カーボンナノチューブをチャンネルとするトランジスタである。カーボンナノチューブは移動度が 10 万、バリスティック伝導が室温で 500nm まで計測されており、極めて優れた電子輸送特性を持つ。ただ FET としての電流駆動能力を高めるには、カーボンナノチューブを整列して並べる技術が必要である。また金属的な伝導特性を持つナノチューブが混ざらないようにすることも未解決である。図表 15-6 は、グラフェンのトランジスタである。これは米国コロンビア大学の Kim らによるものだが、グラフェンを基板から浮かすことで、グラフェン本来の移動度が得られ、室温で約 20 万という、カーボンナノチューブ以上の値が報告されている。このことは、グラフェン中の電子が基板の影響を強く受けるということをも意味している。またグラフェンの場合には、後述するように、バンドギャップを十分広げる必要がある。



図表 15-5 カーボンナノチューブ・チャンネル FET の研究例



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

図表 15-6 グラフェン・チャンネル FET の研究例

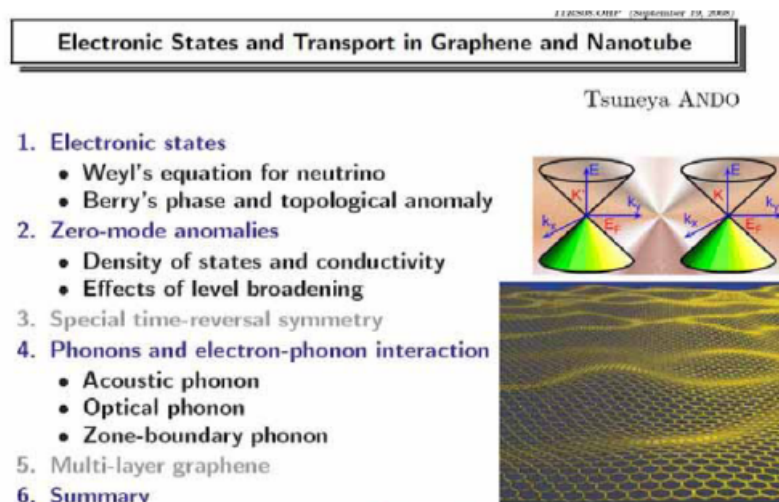
ERM では、この 7 月の総会の結果を受け、カーボンベースナノエレクトロニクスの詳細なロードマップ作りのためのヒアリングを追加開催することを決定した。ヒアリングでは、主にグラフェンの成長技術の現状と課題を明らかにすること、CMOS チャネルと Beyond CMOS デバイスとしてのナノカーボン材料の可能性について、理論的かつ実験的観点から見極めることなどを目的とした。特にグラフェンでは、大面積のエピタキシャル成長には何が課題か？究極の CMOS チャネルを狙う場合に何がキーとなる課題か？どのような新しい物理現象が現れ、情報処理技術に新しいパラダイムを起こすことができるか？などが関心事となった。本年度、すでに 2 回、グラフェンに特化したワークショップを開催した。その 1 回目は、日本の ERM が企画し、9 月 22 日につくばで開催したが、その時のプログラムを図表 15-7 に示す。5 名の講師のうちの 4 名が日本からの講師である。以下、順を追ってそれぞれの講演内容を簡単に説明していくことにする。

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)

図表 15-7 カーボンベースナノエレクトロニクス・ワークショップ(第 1 回)のプログラム

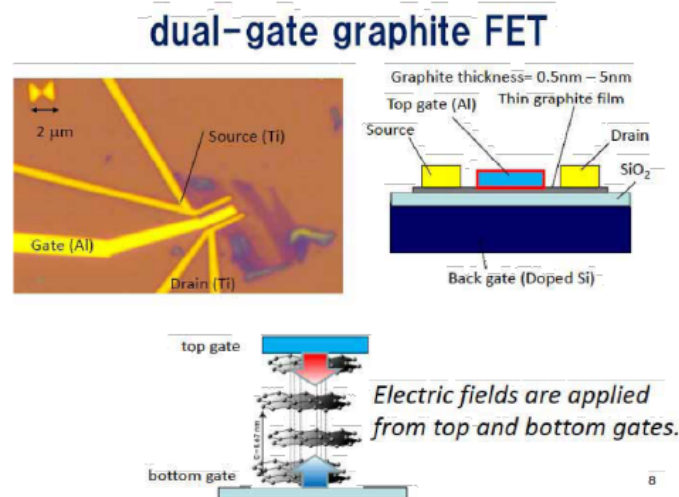
ヒアリングの最初は、理論の立場から東工大の安藤先生から”Theory of electron states and transport in grapheme and nanotube”という、ナノカーボンの電子状態と輸送現象の物理についてご講演頂いた。グラフェンは図に示されているように、伝導帯と価電子帯がエネルギーゼロでクロスする特有のバンド構造を持ち、エネルギーギャップがゼロで、キャリアはエネルギーゼロでも群速度を持つ、いわゆるディラックフェルミオンと呼ばれるものになる。そのためエネルギーが非常に低くてもシリコンの 10 倍近いキャリア群速度が得られる。また実際には、エネルギーゼロで状態密度はゼロだが、フォノン散乱などによって有限の伝導率を持つ。

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。



図表 15-8 グラフェン・ナノチューブの電子状態と輸送(東工大安藤氏)

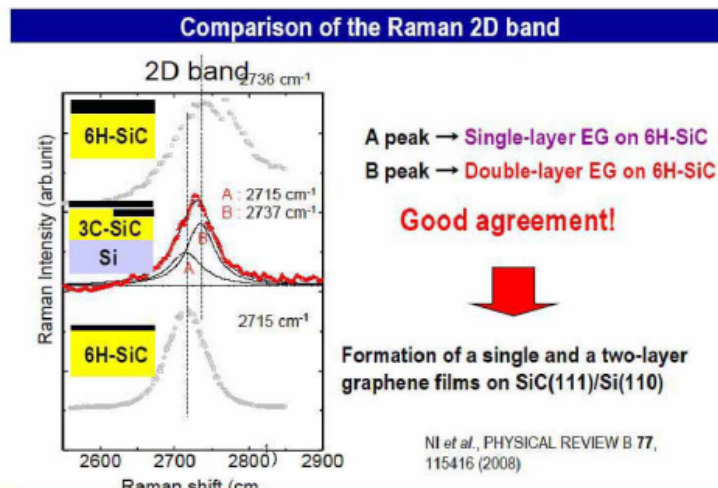
数層グラフェンに垂直電界を加えることで、電子状態の対象性を乱すことでバンドギャップの発生を実測（理論予測を実証）



図表 15-9 グラフェン FET の実験 (NIMS 塚越氏)

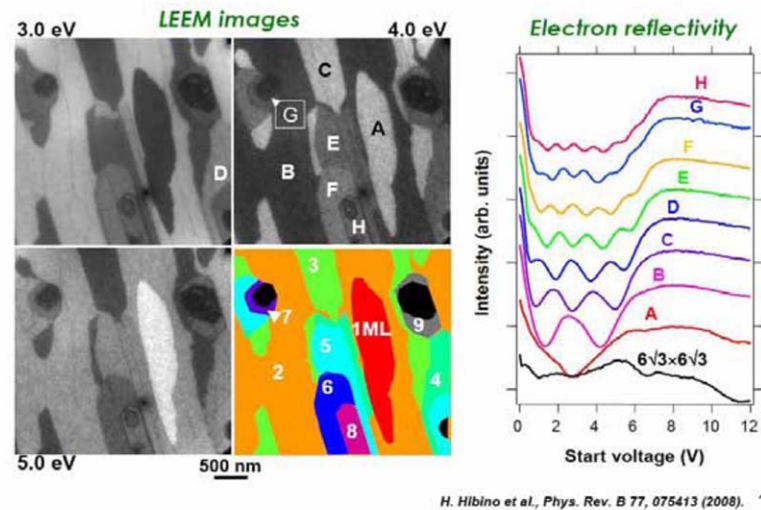
2 番目の講演は、NIMS の塚越氏から最新のグラフェン FET の実験成果が紹介された。ここでグラフェンの層数は数層であり、作製法は、バルクのグラフェイトからスコッチテープで剥がして SiO₂ 基板上に貼り付けるという簡便な方法が用いられている。FET にはトップゲートとボトムゲートをつけ、グラフェンの面に垂直に電界が加えられる構造を持つ(図表 15-9)。すでに理論予測されているが、この垂直電界によってできるバンドギャップを実測している。数層グラフェンに垂直電界が加わると、電子状態の対象性が崩れ、本来ゼロであるはずのバンドギャップが有限に広がる。3 番目は、東北大学の末光先生によるグラフェンの合成に関するものである。従来、グラフェンの実験は、上述したスコッチテープを用いるピール法による報告がほとんどだったが、この方法では、位置を制御してグラフェンを作ることが難しいため実用的とはいえない。グラフェンの合成技術として、SiC 基板の表面を高温処理して表面近くのシリコンを取り除きグラフェン化させる方法や、CVD 法が検討され始めている。この発表は、そのうちの SiC 法に関するもの。具体的には、格子定数が近いという点を生かして Si(110)基板上に SiC(111)をエピタキシャル成長し、その後 1000°C 以上の高温処理でグラファイト化している(図表 15-10)。表面に 2 層のグラフェンが合成できることが示された。

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



図表 15-10 SiC 合成グラフェン(東北大 末光氏)

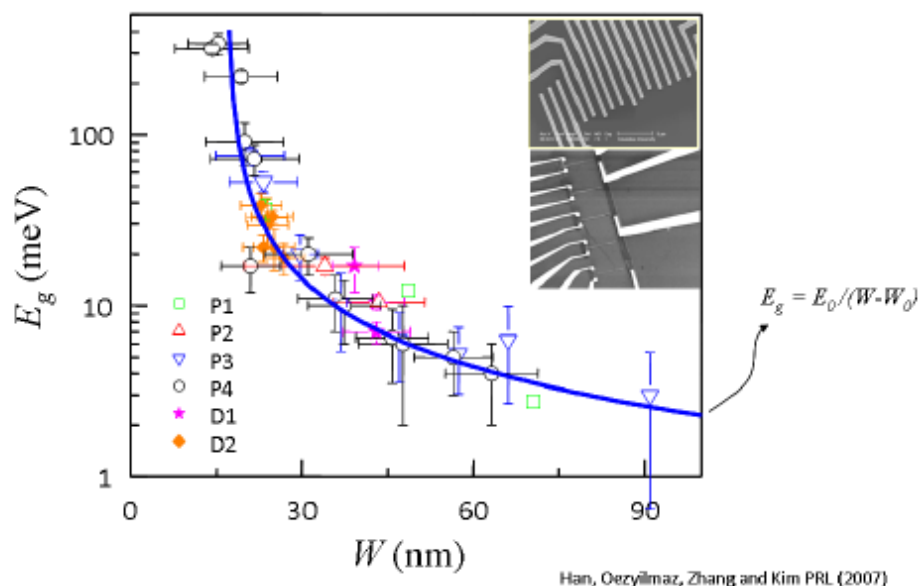
DETERMINATION OF NUMBER OF GRAPHENE LAYERS



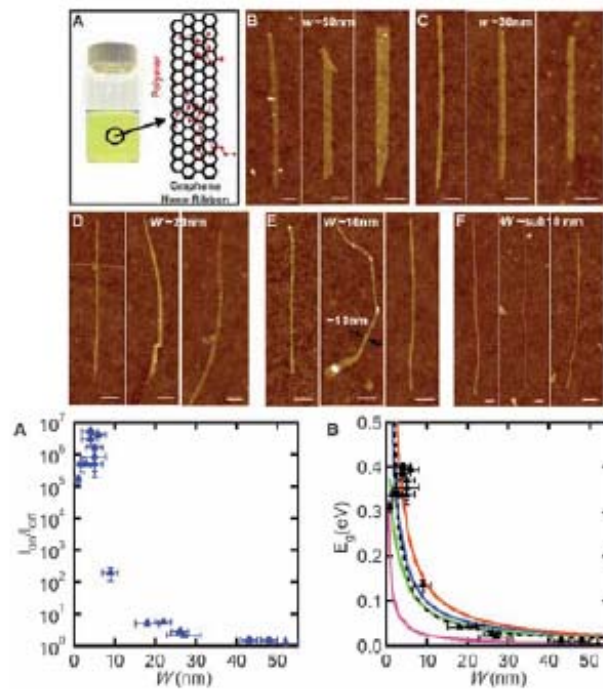
図表 15-11 グラフェンの層数計測(NTT 日比野氏)

4 番目は、グラフェンの計測技術に関するもので、NTT の日比野氏からの講演があった。LEEM (Low Energy Electron Microscopy)を用いることで、グラフェンの層数を 1 層、2 層というように区別できる(図表 15-11)。最後は、コロンビア大のキム先生の発表で、このグループは、グラフェンの電子輸送に関して現時点でもっとも進んだ研究を行っているグループの一つである。グラフェンをナノメートル幅のリボンにすることで、 k 空間が折りたたまれるソーンホールディング効果が働き、エネルギーギャップが開くことが理論的に予測できる。かれらの測定では、ギャップはリボン幅 20nm 程度で 100meV と小さいが実測されている(図表 15-12)。また、こうしたリボンの場合、両側にエッジができ、そこに他の元素(例えば酸素や水素)が付くことで、リボンの電子物性が大きく変化することが期待され、エッジの制御が重要な課題となることが予想される。また、これに関連した報告として、図表 15-13 に、スタンフォード大学のダイ氏の研究を紹介する。グラフェンを特殊な液体中で超音波処理することで、簡便にナノリボンが作れるというものである。彼もリボン幅によってバンドギャップが変化することを示している。

Scaling of Energy Gaps in Graphene Nanoribbons



図表 15-12 グラフェンリボン幅とバンドギャップ(コロンビア大 Kim 氏)


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

図表 15-13 グラフェンリボン幅とバンドギャップ(スタンフォード大 Dai 氏)

グラフェンに関する2回目の調査は、欧米の ERM 委員会が企画して 10 月に開かれた。図表 15-14 はその際のプログラムを示す。2 回目は材料合成技術を中心として、CVD 成長、インターカレーションしたグラファイトを液中で分離する方法、比較的作りやすい酸化グラフェンをグラフェン化させる方法などが紹介された。いずれも品質やサイズがまだままだの状況にある。日本でも、富士通グループが、500℃程度の低温で CVD によるグラフェン合成に成功している。報告ではグラフェンとナノチューブがつながった新しい複合構造が得られており(図表 15-15)、ニッケル薄膜から、グラフェンが析出した後、この薄膜が凝集して微粒子になり、それを核にカーボンナノチューブが成長したというモデルで説明されている。こちらはまだグラフェンのサイズは小さく、品質も大きな課題である。ただし比較的低温であることは期待が持てる。

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.)

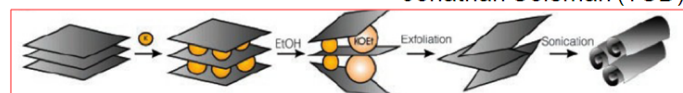
8:50AM [Graphene CVD on Ir 111](#) Johann Coraux (Univ. Cologne)

9:20AM Discussion

Liquid Phase Exfoliation & Deposition

9:30AM [Graphene exfoliation & electrical properties](#)

Jonathan Coleman (TCD)



10:00AM Discussion

Graphene oxide deposition & decomposition

10:10AM [Graphene Oxide Deposition](#) C Gomez-Navarro(EPFL)

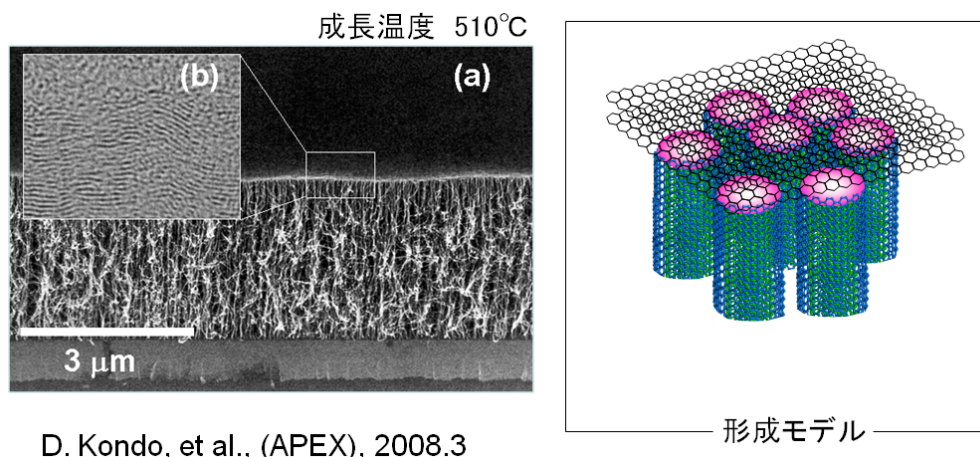
10:40AM [Graphene Oxide Deposition](#) Vincent Tung (UCLA)

11:10AM Discussion

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

11:30AM Close Meeting

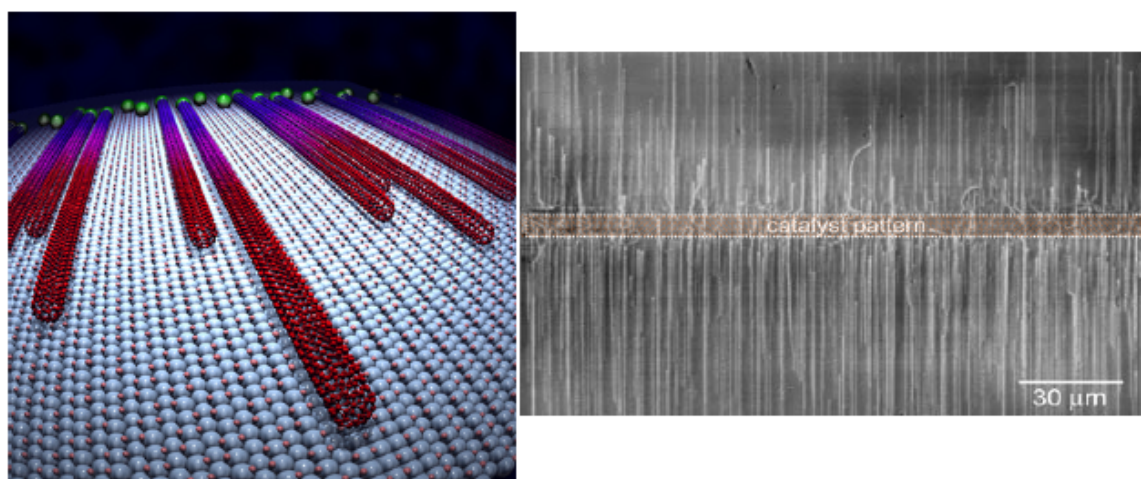
図表 15-14 カーボンベースナノエレクトロニクス・ワークショップ(第2回)のプログラム



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

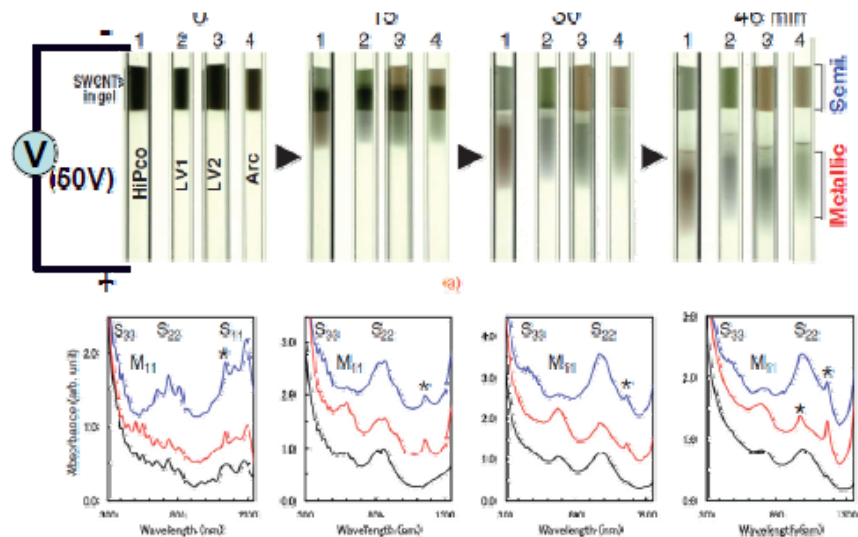
図表 15-15 CVD 法によるグラフェンとナノチューブの複合構造体(富士通研)

最後にカーボンナノチューブの最近の合成技術、プロセス技術の進展について紹介する。図表 15-16 は、九州大学の吾郷先生の行った単層カーボンナノチューブの方向制御について示す。サファイア基板上的のナノチューブ成長で、下地の基板表面の結晶構造を反映し、カーボンナノチューブが1方向に方向制御できるというもの。カーボンナノチューブのトランジスタでは、まだ密度が十分ではないが、多数本のカーボンナノチューブをチャンネルとして並べる必要があり、そういう点で大きな進展をいえる。図表 15-17 は、産総研の片浦氏による半導体的伝導を持つカーボンナノチューブだけを選別する技術を示す。選別技術は、これまでもいくつか報告があるが、この方法は極めて簡便であることが特徴といえる。ゲルの中に別途合成したナノチューブを入れ、電気泳動させる。金属的ナノチューブと半導体的ナノチューブとで泳動速度に違いがあるので、40 分後には 95%の割合で半導体的なものを選び出すことができる。カーボンナノチューブをインクに混ぜ、印刷プロセスによってどんな基板上でも FET が作れるという、例えばフレキシブル応用にとって重要なインパクトがある。すなわち金属的なものが混ざらないインクが作れるというメリットがある。



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

図表 15-16 カーボンナノチューブの方向制御成長(九大吾郷先生)



Tanaka et al., *APEX* 1 114001(2008)

図表 15-17 電気泳動法によるカーボンナノチューブの半導体・金属分離(産総研片浦氏)

15-3 まとめと今後の課題

以上、カーボンベースナノエレクトロニクスという話題を中心に、Emerging Research Material グループの本年度活動を報告した。ERM グループでは、Needs の拡大に合わせて委員数を増やし、他のワーキンググループとのクロスカットを積極的に行ってきた。本年度のトピックスとして、ERD との共同で Beyond CMOS 候補に「カーボンベースナノエレクトロニクス」を選出し推薦した。またその結果を受け、ヒアリングを追加実施した。ヒアリングの中で取り上げられた主要な最新情報についてここで紹介したが、これらは 2009 年度版の改訂で生かされることになる。特に、グラフェンに関する調査では、優れた電気的特性が実測されているだけでなく、まだ初期的段階ではあるが、位置制御できる合成法の検討が始まっていることも紹介した。課題が多いが、期待の大きい技術でもあり、今後も調査を継続していく。