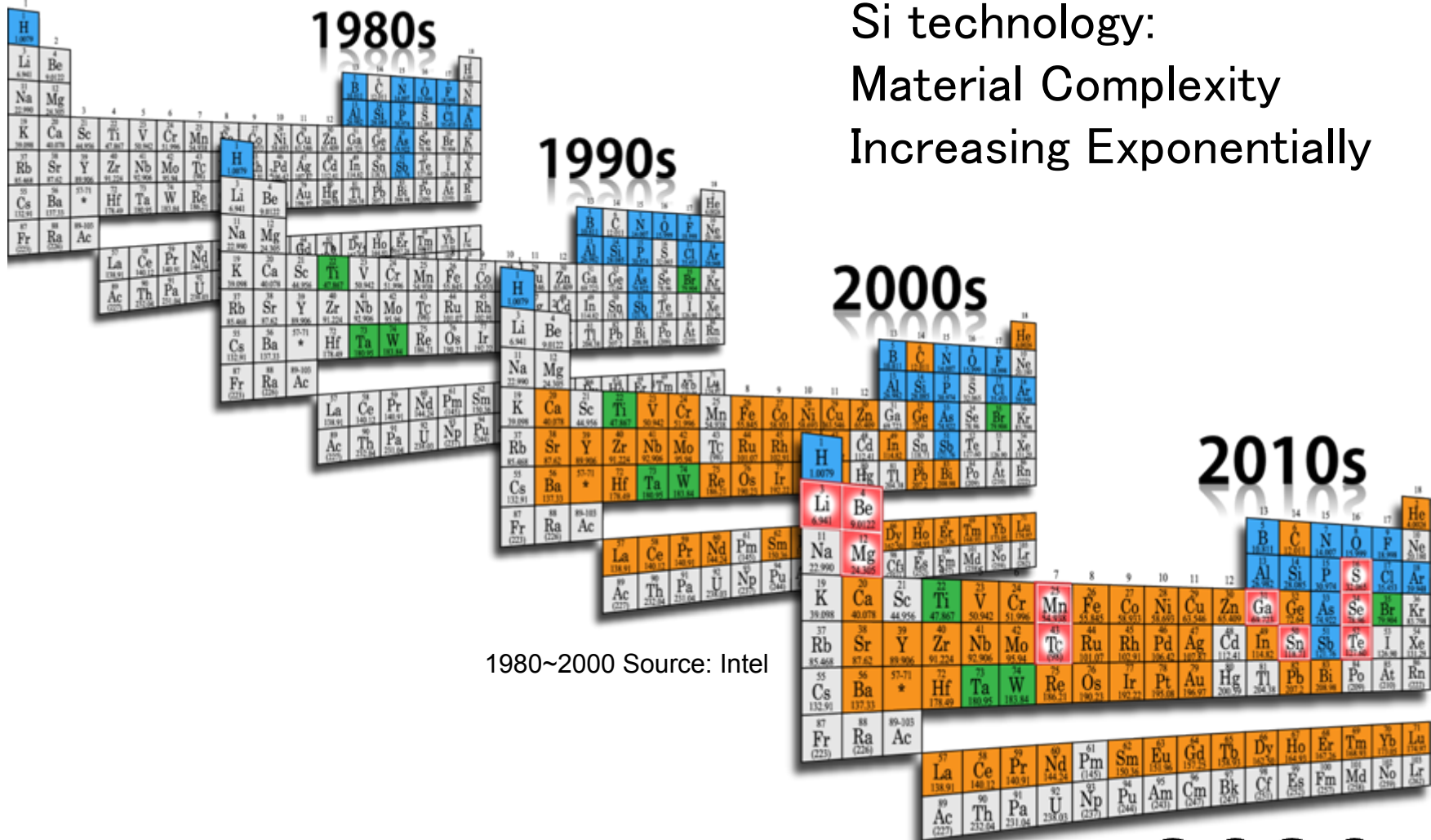


新材料インテグレーションにおける 挑戦的課題

秋永広幸 (産総研: リーダー)
酒井忠司 (東芝: サブリーダー)、佐藤信太郎 (産総研: 幹事)
青井信雄 (パナソニック)、浅井孝祐 (ルネサスエレ)、栗野祐二 (慶應大)、
内田建 (慶大)、大野雄高 (名大)、大森克実 (TOK)、
佐々木秀幸 (東芝ナノアナリシス)、品田賢宏 (産総研)、
杉山直之 (東レリサーチ)、相馬聡文 (神戸大)、竹村誠洋 (物材機構)、
戸所義博 (奈良先端大)、富岡泰秀 (産総研)、野田啓 (京大)、
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)

BN	Boron Nitride
CNT	Carbon Nanotube
CTE	Coefficient of thermal expansion
DSA	Directed Self Assembly
ERD	Emerging Research Device (WG)
ERM	Emerging Research Material (WG)
ESH	Environment, Safety and Health
EUV	Extreme Ultra-Violet
FEFET	Ferroelectric Field Effect Transistor
FEP	Front End Process (WG)
GNR	Graphene Nano Ribbon
ILD	Inter Layer Dielectrics
NEMS	Nano Electro Mechanical Systems
OEL	Occupational Exposure Limit
PEMS	Polydimethylsiloxane
PET	Polyethylene Terephthalate
PIDS	Process Integration, Devices, and Structures
REDOXRAM	学術論文でRRAM, ReRAMと呼ばれているメモリのこと
SAM	Self-Assembled Monolayer
STT	Spin-Transfer Torque
SOG	Spin-On Glass



Si technology:
Material Complexity
Increasing Exponentially

1980~2000 Source: Intel

2020s ?

➤ WG13 (ERM) のミッション

■ ミッション:

各ITWG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

■ 取り組み:

- 1) 各ITWGのニーズを明らかにする
- 2) ニーズを満たす可能性のあるERM候補を探し出す
- 3) ニーズとの技術的ギャップを明らかにする。複数候補がある場合、それらを比較検討する
- 4) 実現すべき時期を明らかにする

➤ ERMのスコープ

- ERD材料 (Memory用材料、Logic用材料)
- 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)
- 界面 & ヘテロ界面
- スピン材料 (Spin Materials)
- 複合金属酸化物 (Complex Metal Oxides)
- 機能性(巨大)分子 (Macromolecules)
- 制御された自己組織化材料 (Directed self-assembly)
- リソグラフィ材料 (Directed self-assembly材料を含む)
- FEP、Interconnect、ASP材料
- 決定論的ドーピング (Deterministic Doping)
- ESH (Environment, Safety, and Health)
- 計測 (Metrology)
- シミュレーション (Simulation)
- その他

➤ ERMのスコープ

材料	ERDメモリ	ERDロジック	リソグラフィ	フロントエンドプロセス	配線	アッセンブリ & パッケージング
低次元材料	NEMSメモリ	ナノチューブ ナノワイヤ グラフェン他 炭素材料	High-index Immersion liquid		ナノチューブ 金属ナノワイヤ	電氣的応用 熱応用 機械的応用
機能性分子 (巨大分子)	分子メモリ	分子デバイス	レジスト インプリント用 ポリマー	新規洗浄 選択エッチング 選択デポ	低誘電率ILD	ポリマーの電氣的、熱的、機械的性能制御
自己組織化材料			リソグラフィ内パターン形成、超高精度寸法制御	選択エッチング 選択デポ 確定的ドーピング	選択エッチング 選択デポ	高性能キャパシタ
スピン材料	STT-RAM	スピン依存伝導 強磁性半導体 トンネル絶縁体				
複合金属酸化物 (遷移金属酸化物)	1Tr-FeRAM Redox RAM	マルチフェロ イック材料 新規相転移				高性能キャパシタ
接合とヘテロ界面	電氣的、スピン伝導の電極と接合界面	電氣的、スピン伝導の電極と接合界面			電極と接合界面	

➤ 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に成長。

Sharing roles	Members
Introduction (Scope, etc)	全員(21名)
Emerging Research Device Material	栗野(慶大) 酒井(東芝) 内田(慶大) 大野(名大)
	佐藤(産総研) 野田(京大) 松倉(東北大) 富岡(産総研)
	杉山 (東レリサーチ) 秋永(産総研)
Lithography Materials	戸所(奈良先端大)大森(TOK) 松澤(ソニー) 品田(産総研)
Emerging FEP and PIDS Materials	浅井(ルネサス)
Interconnects	浅井(ルネサス) 栗野(慶大) 酒井(東芝) 佐藤(産総研)
Assembly and Package	山田(イビデン) 佐藤(産総研) 大野(名大)
Environment, Safety, and Health	竹村(NIMS)
Metrology	佐々木 (東芝ナリアナリス) 杉山 (東レリサーチ)
Modeling and Simulation	宮本(産総研) 相馬(神戸大)

最近の進展とITRS2013改訂への注目点

❖ CVDグラフェンにおけるグレインバウンダリの影響

- CVDグラフェンのグレイン境界のトランポートに与える影響を考察。グレインの“質”が大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

図面使用許可未取得

- 多結晶グラフェンでも $25,000\text{sm}^2/\text{Vs}$ の移動度を達成(室温)

Tsen et al., Science 336, 1143 (2012)

❖ 新たなグラフェンデバイスの提案

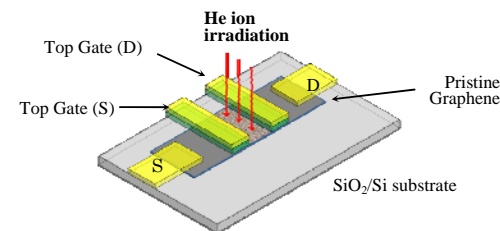
- グラフェン-Siのショットキーバリアを利用した新たな三端子デバイスの提案とウェハスケール作製 (Yang et al., Science 336, 1140 (2012))

図面使用許可
未取得

- グラフェン/BN/グラフェンの積層構造を利用したトンネルFET (Britnell et al., Science 335, 947 (2012))

(Yang et al., Science 336, 1140 (2012))

- ヘリウムイオン照射によるグラフェンのトランスポートギャップ形成と、極性可変のデュアルゲート・トランジスタ (Nakaharai et al., IEDM2012, SSDM2012)



最近の進展とITRS2013改訂への注目点

❖ 高周波動作実証

- 99.6%の半導体CNTを用いてボトムゲート型の高周波トランジスタを作製した。
- ゲート長100 nmの素子において、 $f_T = 153 \text{ GHz}$, $f_{\text{max}} = 30 \text{ GHz}$ を実現した。
- CNTの高純度化と素子プロセス技術の進展に伴い、高速動作が可能となってきている。

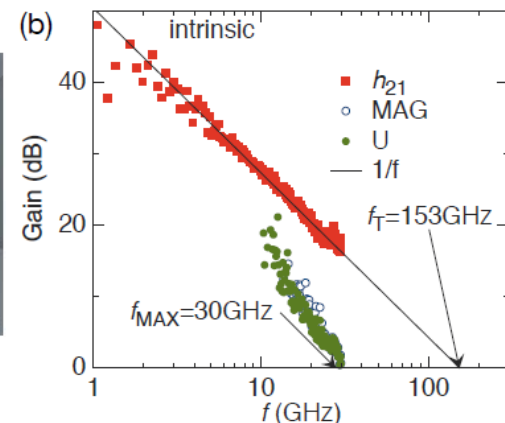
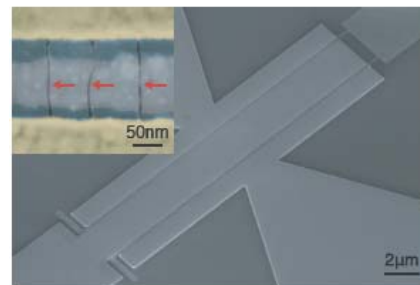


図 高周波素子の写真と電流ゲインおよび電力ゲイン。
(M. Steiner, et al., Appl. Phys. Lett. 101, 053123 (2012)より転載)

❖ 高密度配向CNT薄膜形成技術

- 99%の半導体CNTを用いて均一な高密度配向CNT薄膜を形成する技術を開発した。2層構造, 密度 $>500 \text{ CNTs}/\mu\text{m}$ 。
- FETの性能: オン電流 $120 \text{ mA}/\text{mm}$ 、相互コンダクタンス $40 \text{ mS}/\text{mm}$ (チャネル長120 nm)。
- CNTをウェハ全面に均一かつ高密度に配向成膜できればリソグラフィ技術を適応可能となる。

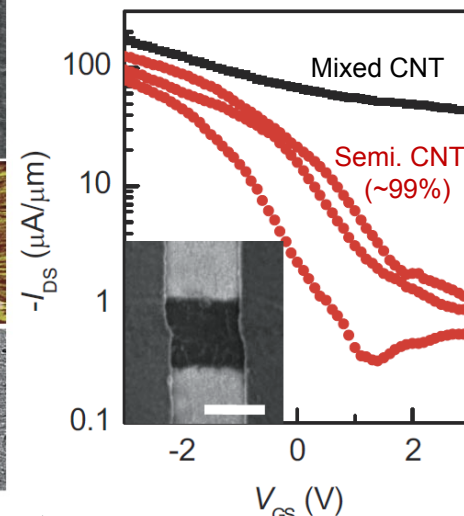
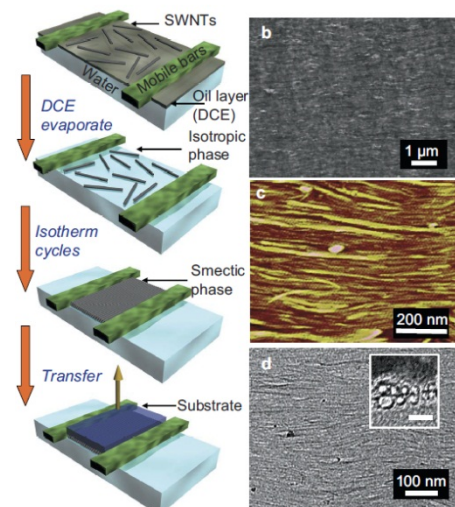


図 CNTアレイの形成手法とトランジスタ特性。
(Qing Cao et al. Nature Nanotech. (2013) doi:10.1038/nnano.2012.257より転載)

最近の進展とITRS2013改訂への注目点

❖ スピン三端子素子

- 非磁性金属に電流を流すことでその上部の磁性層の磁化が反転することが実証された。
- 読み出しと書き込みの電流パスが異なるため高速動作が可能な信頼性の高いメモリに応用できる(従来の磁壁移動を利用した三端子素子より構造が簡略化できる)。
- 大きいスピホール角を持つ材料開発に期待。

図面使用許可未取得

図 Taに電流を流すとその上のCoFeBの磁化の向きが反転する。反転方向は電流方向で制御可能。
L. Liu *et al.*, Science **336**, 555 (2012).

❖ 電界による磁性相の制御 (室温で実現)

- Co超薄膜において電界による巨大キュリー温度の変調が実証された。
- 電気二重層を用いることで直接の磁化測定による観測(従来は磁気輸送測定または磁気光学測定)。
- その起源についての解明が必要。

図面使用許可未取得

図 Co上の電気二重層に電圧を印加することでCoのキュリー温度が大きく変調される。
K. Shimamura *et al.*, APL **100**, 122402 (2012).

最近の進展とITRS2013改訂への注目点

❖ トランジスタ動作実証 (室温動作)

- 金属-絶縁体相転移に必要なキャリア濃度が低い酸化物材料を選択し、その高品質薄膜作製技術が高度化したことにより、ゲート電界にてその電子相転移を誘起できることが実証された。
- 固体FET化に向けた技術開発、更なる新規物性発現に向けた研究が進んでいる。

❖ マルチフェロイック(強誘電性・強磁性)材料を用いた新しいデバイス (FTJ)の進展

- 強誘電体やマルチフェロイック材料 (BiFeO_3) をトンネル障壁に用いたFerroelectric Tunnel Junction (FTJ) における巨大トンネル電流変化。

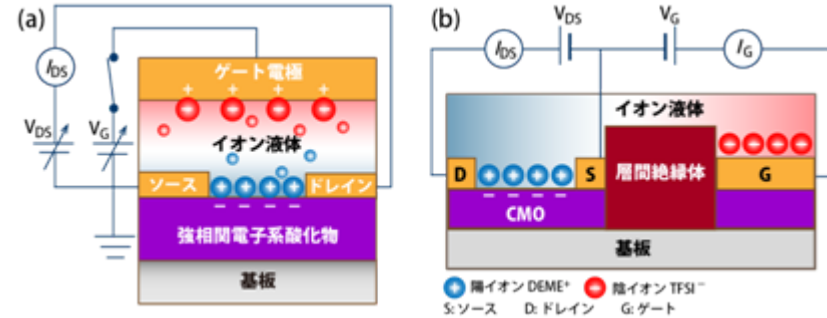


図1. イオン液体を用いた電界効果トランジスタの原理図。(b) CaMnO_3 薄膜をチャンネル層に用いたトランジスタの模式図。掲載許可: 応用物理2012年12月/総合報告。

図面使用許可取得中

図2. トンネル障壁として強誘電体 (PbTiO_3) を用いた接合におけるトンネルの電流変化 (50000%)

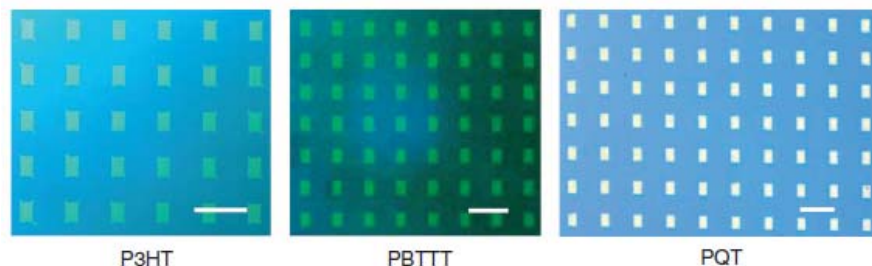
[A. Crassous et al., Appl. Phys. Lett. 96, 042901 (2010).]

Molecular Device Materials 調査内容

❖均一かつ大面積に渡る高分子半導体膜パターン作製法の開発

M. Ikawa et al., Nature Commun., 3, 1176 (2012).

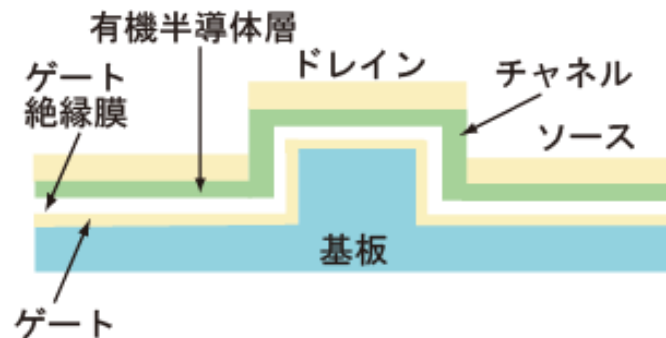
プッシュコート法による平坦な高分子膜の形成と、PDMSスタンプによる半導体膜転写を利用し、疎水性基板表面へ様々な高分子(ポリマー)半導体トランジスタアレイを作製することに成功。



❖大電流密度及び高速動作化に向けた縦型有機トランジスタアレイ

R. Nakahara et al., Adv. Mater., 24, 5212 (2012).

紫外線(UV)インプリント法により、PET基板の上にアレイパターンを形成した後、有機半導体層を真空蒸着で作製し、縦型トランジスタアレイを完成させている。チャンネル長は 900 nm. トランジスタ動作可能な最大の周波数は 7MHz 程度. 電流密度は1アレイあたり1.3 A/cm².



❖大気安定な高性能ドナー型(電子供与性)ドーパントの開発

P. Wei et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 3999 (2012).

共蒸着によるドーピングで、n型半導体であるフラレン(C₆₀)薄膜の導電率が8桁上昇(～1.0 S/cm).

最近の進展とITRS2013改訂への注目点

❖ DSA(Directed Self Assembly)

- DSAにおける挑戦的課題として、目標サイズへの短時間・低欠陥での相分離形成、実デバイスパターンにおける低ラフネス・低欠陥の実現、DSAプロセス時間短縮が挙げられている。
- 最近ではプロセス検討・欠陥低減などにおいては、化学的基板修飾(Chmoepitaxy)を施しブロックコポリマー(BCP)にPS-b-PMMAが標準材料として使用されている。
- さらに20nmPitch以下の相分離においてはHigh χ^* BCPとして様々な種類のポリマーが報告されている。 *Chi (χ)パラメーター:モノマー成分同士の斥力の数値、この数値が大きいほどモノマー同士の反発力が向上するため微細CDの相分離が可能となる ex. χ parameter (PS-b-PMMA)=0.04

欠陥評価結果

High χ BCP報告例

図面使用許可未取得

図面使用許可未取得

25nmPitch DSA lamellaパターンにおいてPre-Pattern CDが $\sim 37\text{nm} \pm 2\text{nm}$ においてDSA defectがゼロとなっている

1) Chris Bencher et al, Proc. of SPIE Vol. 8323 83230N

Work in Progress - Do not publish

2) Zalusky, et al. JACS 2002, **124**, (43), 12761.

3) Yeon Sik Jung, et al., Nano Letters **7** (2007) 2046-2050.

4) H. Yoshida et. al, J. Photopolym. Sci. Technol., **24**, (2011) 577

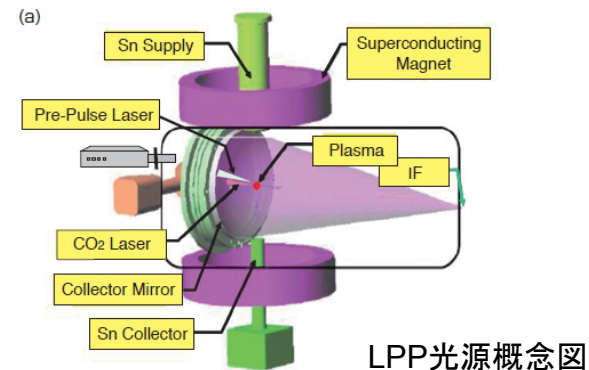
STRJ WS: March, 2013, WG13 ERM

➤ リソグラフィ材料

❖ Materials for EUVL (Extreme Ultraviolet Lithography)

レジスト材料

- 光源に関して、LPP(Laser Produced Plasma)法で、prepulse処理等により、実験室レベルでは、**50W, 5時間**の連続動作が確認される等、光源輝度の向上が見られるが、依然として、レジストの高感度化が必要な状況。
- 高感度化の為の材料改良がなされているが、解像度(Resolution)、線幅ラフネス(Line width roughness)、感度(sensitivity)にトレードオフあり(RLS trade off)。
- 新規材料系
 - ✓ Zr or Hfのナノ微粒子レジスト: 26 nm hp 解像ナノ微粒子のリガンドの極性を制御して、patterningを行うというもの。
 - ✓ 分子レジスト(カリックスアレン、フラレン、ノリア等): ~20 nm hp解像
 - ✓ Poly(olefin sulfone): 非化学増幅型で、30 mJ/cm²程度の感度 @ 35 nm hp解像



図面使用許可未取得

EUVレジストのbest data (S. Wurm; 第2回国際EUVレジストシンポジウム(2013.02.13-14 @ 大阪)より)。LBNL等での評価結果。

マスク材料

- Mo/Si多層膜の欠陥制御が課題。

Target: 0.002 defects/cm² ⇔ 現状: 0.043 defects/cm²

Work in Progress - Do not publish

STRJ WS: March, 2013, WG13 ERM

最近の進展とITRS2013改訂への注目点

❖ グラフェン配線の電流密度耐性

- グラフェン配線の大気中通電寿命はグラフェンの酸化によって制限される。
- SOG(用語)で覆ったグラフェン配線はCuに比べて2倍のより長い寿命を示す。
- CVDグラフェンの抵抗値($20 \mu \Omega \cdot \text{cm}$)のドーピング等による低減が期待される。

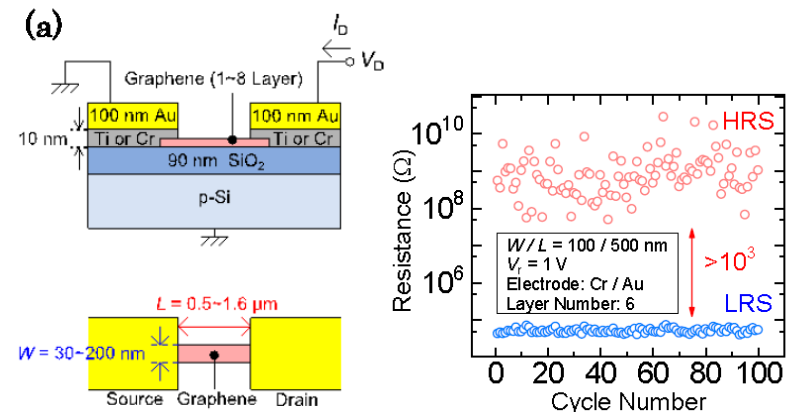
図面使用許可未取得

配線長: $100 \mu\text{m}$ 、印加電流密度: $2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$
X. Chen et al., Symposium on 2012 VLSI Tech., 2012

Graphene配線の大電流密度耐性

❖ グラフェン配線⇒デバイス展開の可能性

- グラフェン配線は電流書き込みにより不揮発な抵抗変化特性(Two-terminal ReRAM Operation)を示す。
- グラフェンで、配線(Interconnects)、半導体3端子素子(Transistor)に加えて、メモリSW・容量・抵抗等が実現すれば新しい集積回路(All Graphene LSIs)の可能性。
- 微細化による電力・動作信頼性見積もりが必要。



Graphene配線の不揮発メモリ動作特性
"A. Shindome et al., SSDM 2012, Kyoto, 2012."

❖ Deterministicドーピング

- ドーパントをチャネル領域、ソース/ドレイン領域に原子スケールの精度で導入し、アクティベートする技術。
- ランダムドーパントばらつき、ゲート仕事関数、極浅接合、ドーパント分布の制御、新原理デバイスの実証。サブ16nm狙い。

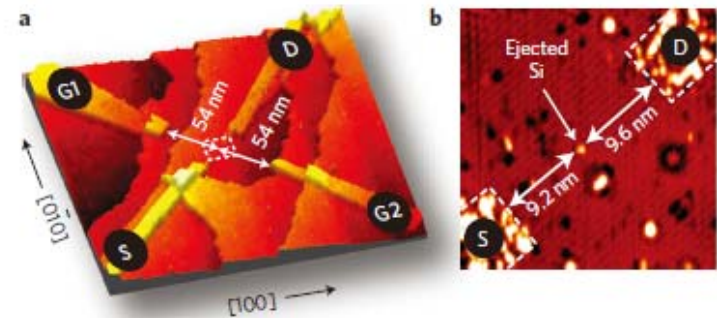
❖ 2011以降の進展とキーメッセージ

ITRS ERM 3rd Deterministic Doping WS (Jan. 31, 2013, Berkeley, 参加者17名) より

➤ 単ドーパントランジスタの動作実証

(Fuechsle, Simmons, *Nature Nanotech* 2012, Prati, Shinada, *Nature Nanotech* 2012)。

- 高温動作化~150K (Hamid, Tabe, *PRB* 2013)。
- 3次元対応Monolayerドーピング (Ang, *IEDM* 2011)
- 低温マイクロ波アクティベーション (Lee, *IEDM* 2012)。
- 3Dアトムプローブ (Inoue, *Microscopy Today* 2012)、KFM (Anwar, Tabe, *APL* 2011)による単ドーパントの可視化。



Fuechsle, *Nature Nanotech* 2012

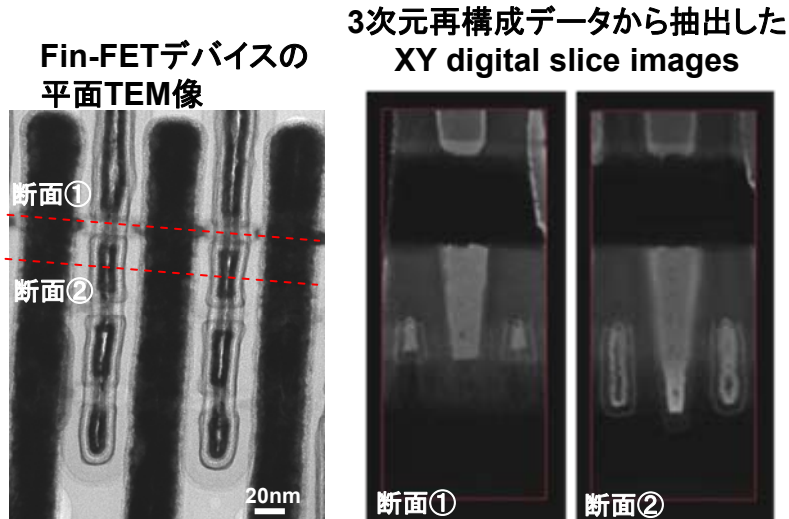
❖ 技術的課題

- Deterministicデバイス(ERD): 高温動作(300K~400K)、インターコネク、ナノコンタクト、スケールアップ。
- Deterministicプロセス(FEP): DSA活用ドーピング、アクティベーションのミリ秒化、低温化、均一性、スループット、3次元対応。
- Deterministicキャラクタリゼーション(Metrology): 単ドーパントの存在、位置、電子状態の評価、非破壊。

最近の進展とITRS2013改訂への注目点

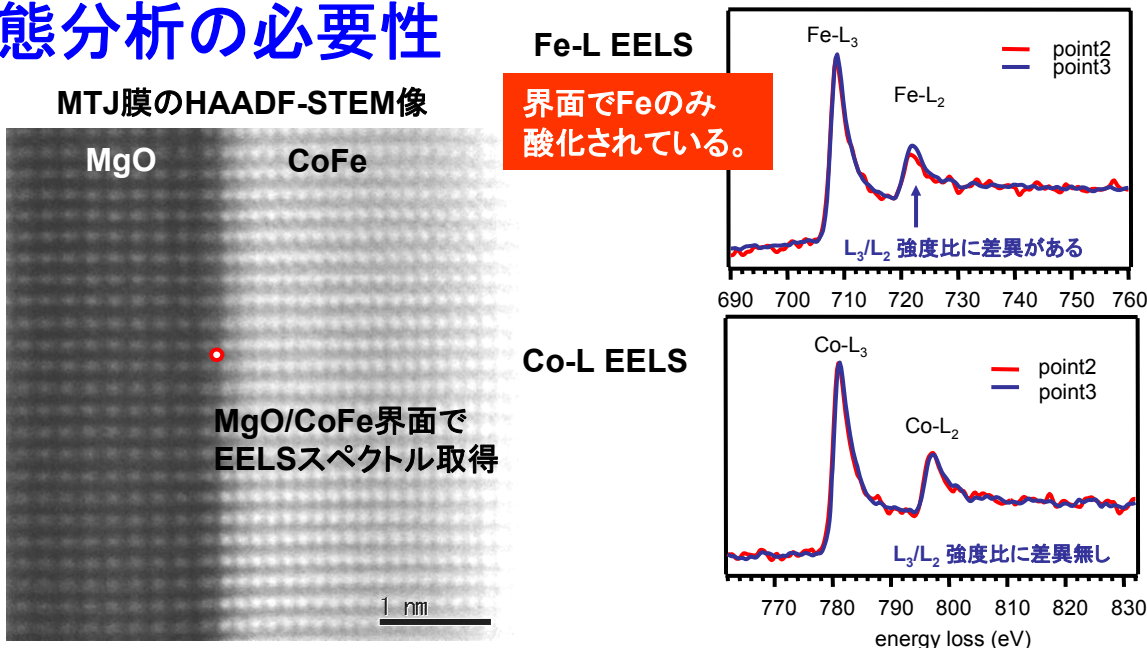
3次元デバイスの登場、 3次元計測の必要性の増加

Tri-Gate Transistor (Fin FET) の商品化、研究開発の本格化、3次元NANDの開発の本格化に向けて、3次元計測の必要性が増大している(従来のTEM観察では計測が不可能)。高精度化、定量化に向けた取り組みが必要。



原子レベルでの化学状態分析の必要性

Redox RAM、STT-RAM (MTJ) などの新メモリを中心に、界面における化学状態解析を原子レベルで行う必要性が高まっている。球面収差補正装置 (Csコレクター) 付きSTEMの普及により、これらが可能になりつつある。



❖ NEMO5: マルチスケールナノエレクトロニクス並列モデリングツール

S. Steiger, M. Povolotskyi, H.-H. Park, T. Kubis, G. Klimeck, IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol 10, 1464 (2011)

State-of-the-art なナノエレクトロニクスのデバイスシミュレータ

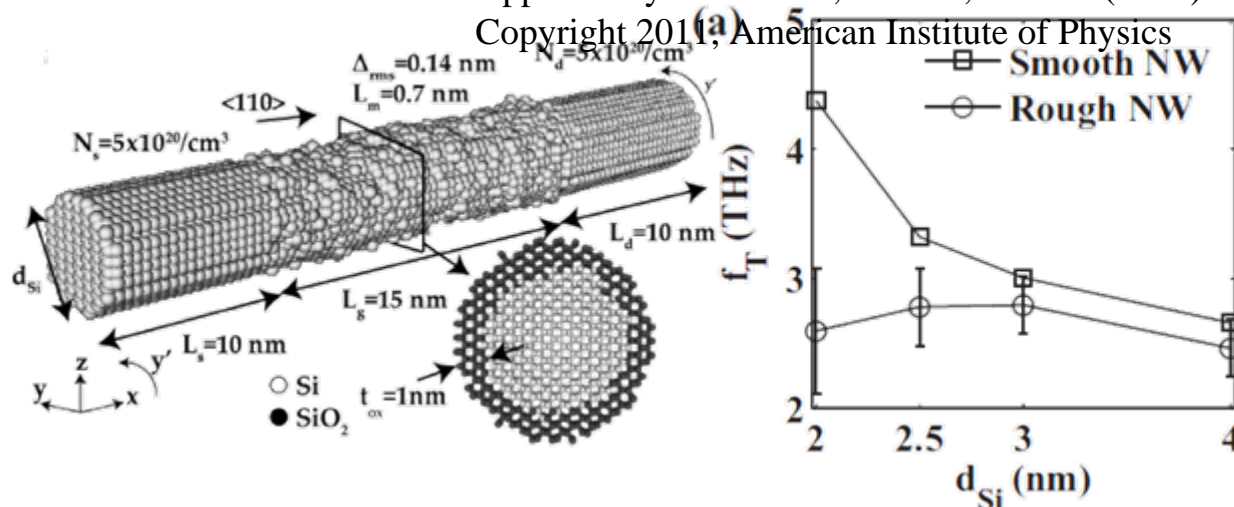
- マルチスケールのシミュレーション(異なる空間、複雑さの次元において精度を変えたシミュレーションを実行)
- 100万個の原子を含む3次元系を扱い、 $sp^3s^*d^5$ 原子軌道基底を用いたtight-binding
- モデルで電子系の計算を実行
- モデルの様々な階層(電子系、格子系)で並列計算を実行(空間分割)

❖ 実施例: Siナノワイヤートランジスタで、RF性能における界面ラフネスの影響をシミュレーションで検証

Reprinted with permission from S. G. Kim, M. Luisier, T. B. Boykin, and G. Klimeck Applied Physics Letters, Vol. 99, 232107 (2011) Copyright 2011, American Institute of Physics

- SiナノワイヤのRF性能における原子レベルでの界面でのキャリア散乱をシミュレーションし、界面ラフネスの効果をシミュレーションで検証

→ 細いワイヤでは界面ラフネスがカットオフ周波数に顕著に影響することをシミュレーションで実証

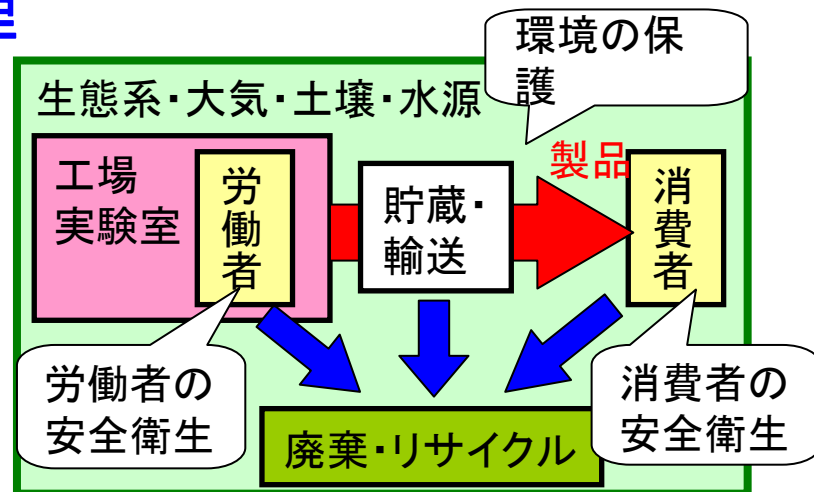


最近の進展とITRS2013改訂への注目点

❖ ナノマテリアルの健康リスク評価管理

➤ 約10年にわたり、CNT、C₆₀、TiO₂などのナノマテリアルの健康リスク評価管理プロジェクトが、国内外で積極的に推進されてきた(国内: 経済産業省、厚生労働省、環境省および所管研究所など)。OECD、ISOなど、国際協力も活発である。

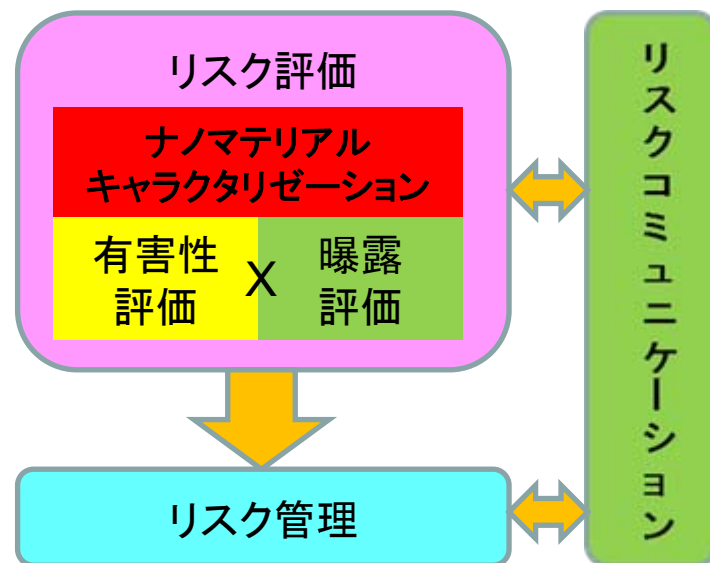
➤ 近年の成果として、**OEL(職業曝露限界)**など定量的指標の導出、適切なナノマテリアルの取り扱いに関するガイドライン、などがある。



❖ 持続的ナノマニュファクチャリング

➤ 2011年、米国ナノテクノロジー重点戦略の一つとして「持続的ナノマニュファクチャリング」が掲げられた。これは産業化に向けたナノマニュファクチャリングの高速化、大規模化に関する研究開発であり、ESHも重要課題として位置づけられる。

➤ 以上の動向を把握し、半導体産業に関連する事項を抽出・整理する。



補足説明資料

❖ 強相関電子系材料とは？

金属と同程度に電子濃度が高くても、電子同士のクーロン反発力 (電子相関効果) が強いために電子が各原子サイトに局在して絶縁体となる現象が知られています。高温超伝導を示す銅酸化物、超巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物の母物質は、この電子相関を示す物質の代表例で、電子の電荷、軌道、スピン自由度の絡み合った現象が見いだされます。これらの強相関電子系材料では、電場や磁場、圧力や光などの外場を与えると、それらがわずかであっても (理想的には電子1個の増減)、金属と絶縁体とを行き来するほどの大きな抵抗変化を伴う電子相転移を起こす場合があります。このような特性を半導体テクノロジーに導入出来れば、低消費電力かつ高速な電子デバイスが実現できるのではないかと期待されており、また、元々数多くの電子が存在しているので、チャンネル層に用いてその金属絶縁体転移をスイッチに用いることが出来れば、微細化に伴う半導体トランジスタにおける諸問題、例えばドーパントの揺らぎや短チャンネル効果などが解決され、トランジスタ特性に不揮発性をも導入できるのではないかと考えられています。

❖ 酸化物へテロ界面で生じる新奇物性

LaAlO₃/SrTiO₃等のへテロ界面では、電荷移動による二次元電子ガス (液体) の生成や、超伝導等の発現などバルク材料にない新奇な物性が次々に見いだされている。

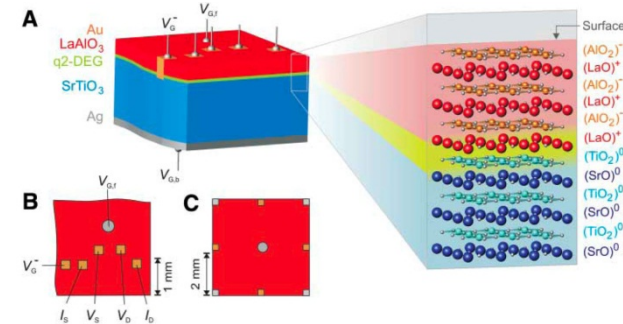


図. LaAlO₃/SrTiO₃ 界面に生成される二次元電子ガス (2DEG) の模式図 [Permission: S. Thiel et al., Science 313, 1943 (2006).]

❖ 技術的課題

単位平方センチメートル当たり10の14乗個程度の電子を電界誘起しなければならない。金属／絶縁体相転移をする酸化物材料に対して、所望のコンタクト抵抗値を持った電極を形成すること。

➤ ナノカーボン材料 (CNT)

❖カーボンナノチューブ(CNT)とは？

CNTは、グラフェンを継ぎ目なく直径1 nm程度の円筒状に丸めた構造をもつ、極細のワイヤである。バンドギャップのないグラフェンを丸めることで、周期境界条件により状態が量子化され、バンドギャップが形成される。バンドギャップは直径に反比例し、例えば、直径1 nmのCNTの場合、0.9 eV程度であり、トランジスタの室温動作に十分なバンドギャップが得られる。なお、量子化条件(丸め方)によっては、バンドギャップが形成されず、金属的なCNTとなる。CNTは電子、正孔ともに高いキャリア移動度を持つ。これは、グラフェン由来の軽い有効質量をもつことに加え、1次元構造のもつ散乱抑制効果のためキャリアの平均自由行程が室温においても100~500 nmと長く、バリスティック伝導に近い輸送特性をもつためである。具体的には、直径1.5 nmのCNTにおいて、キャリア移動度は室温で約36,000 cm²/Vsにも達する。また、伝導帯と価電子帯がほぼ対称な分散関係をもち、電子と正孔の移動度は等しくなる。これは他の半導体にはない特徴であり、CMOS応用において大きなメリットとなる。高品質な極細線構造が自己組織的に得られ、極細構造のため短チャネル効果が抑制されることもCMOS応用におけるメリットとして挙げられる。

❖技術的課題

半導体CNTと金属CNTを高純度に分離すること。また、半導体CNTの場合は単一のまき方(カイラリティ)を高純度に抽出すること。CNTを所望の位置・方向に配置すること。または、ウェハ全面に均一で方向の揃ったCNT薄膜を形成すること。

➤ リソグラフィ材料 Directed Self Assembly (DSA)

❖ Directed Self Assembly(誘導的自己組織化)とは？

自己組織化とは分子間相互作用制御によって、規則構造を有する分子集合体を自発的に発現させる方法であり、自然界ではDNAや蛋白等の生体分子に代表される。ポリマーを用いた自己組織化においては精密な構造制御が実現されている。

❖ DSAリソグラフィ技術

ブロックポリマーが有する規則的なマイクロ相分離能を利用し、互いに親和性の無い二つのポリマー成分が化学結合で連結されたジブロックポリマーは、同一ポリマー成分同士が分子間集合することにより周期的なマイクロ相分離を起こす。

このマイクロ相分離は二つのポリマー成分の分子鎖長比に応じて、球状構造(Sphere)、筒状構造(Cylinder)、ラメラ構造(Lamella)と規則的な構造を与える。しかしながらこの構造は通常ランダム配向しか得られない、所望のパターンを規則的に配列させるためにガイドパターンや基板表面修飾を利用して、誘導的に配向させることが出来る。

図面使用許可未取得