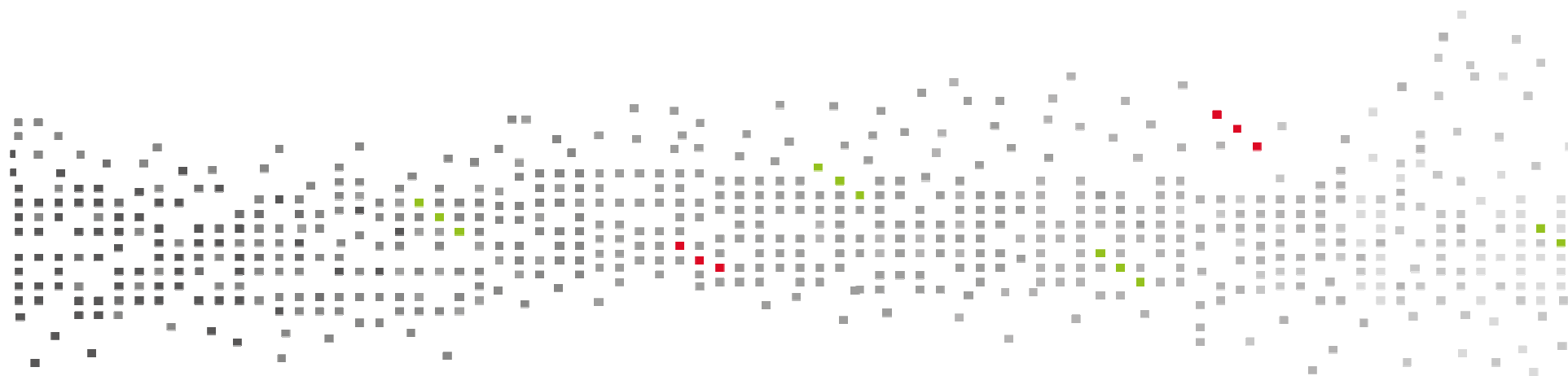




MATÉRIAUX CRITIQUES EN NANOÉLECTRONIQUE

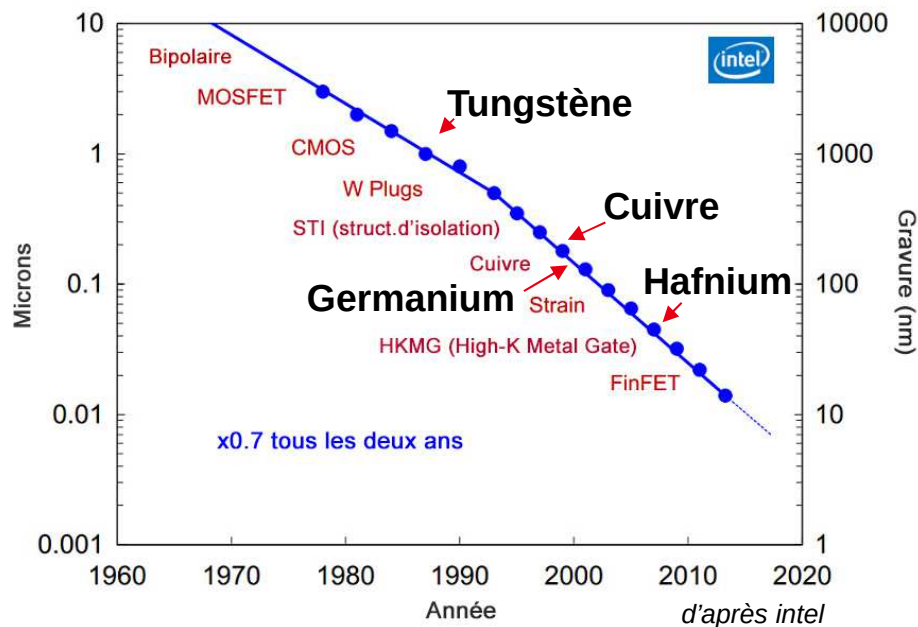
Les métaux de la transition numérique-Paris La Défense| François Martin | 6 Déc. 2017

SOMMAIRE

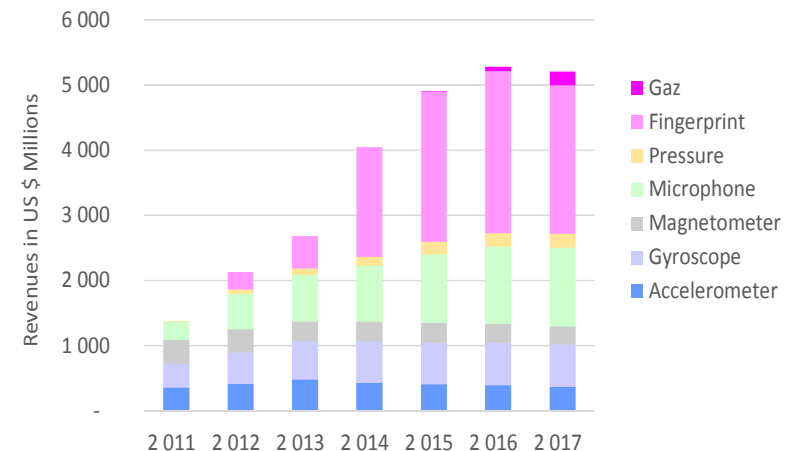
- **Introduction: matériaux critiques pour la miniaturisation et la diversification des composants électroniques (« Moore » et « More than Moore »)**
- **Matériaux pour miniaturisation ultime des composants (Moore)**
 - Hafnium et Cobalt
- **Matériaux pour la diversification des fonctions (More Than Moore)**
 - vers les substitutions de matériaux critiques et l'économie de matière
- **Conclusions**

INTRODUCTION

- La microélectronique a suivi une loi dite de Moore depuis 30 ans
 - nombre de transistors et performance doublés tous les deux ans
 - → **Diversification des fonctions autour du microprocesseur**
 - Capteurs, Radio Fréquence, Mémoires, Imageurs...
 - Objets connectés, Automobile, Médical..
- C'est le **More Than Moore**

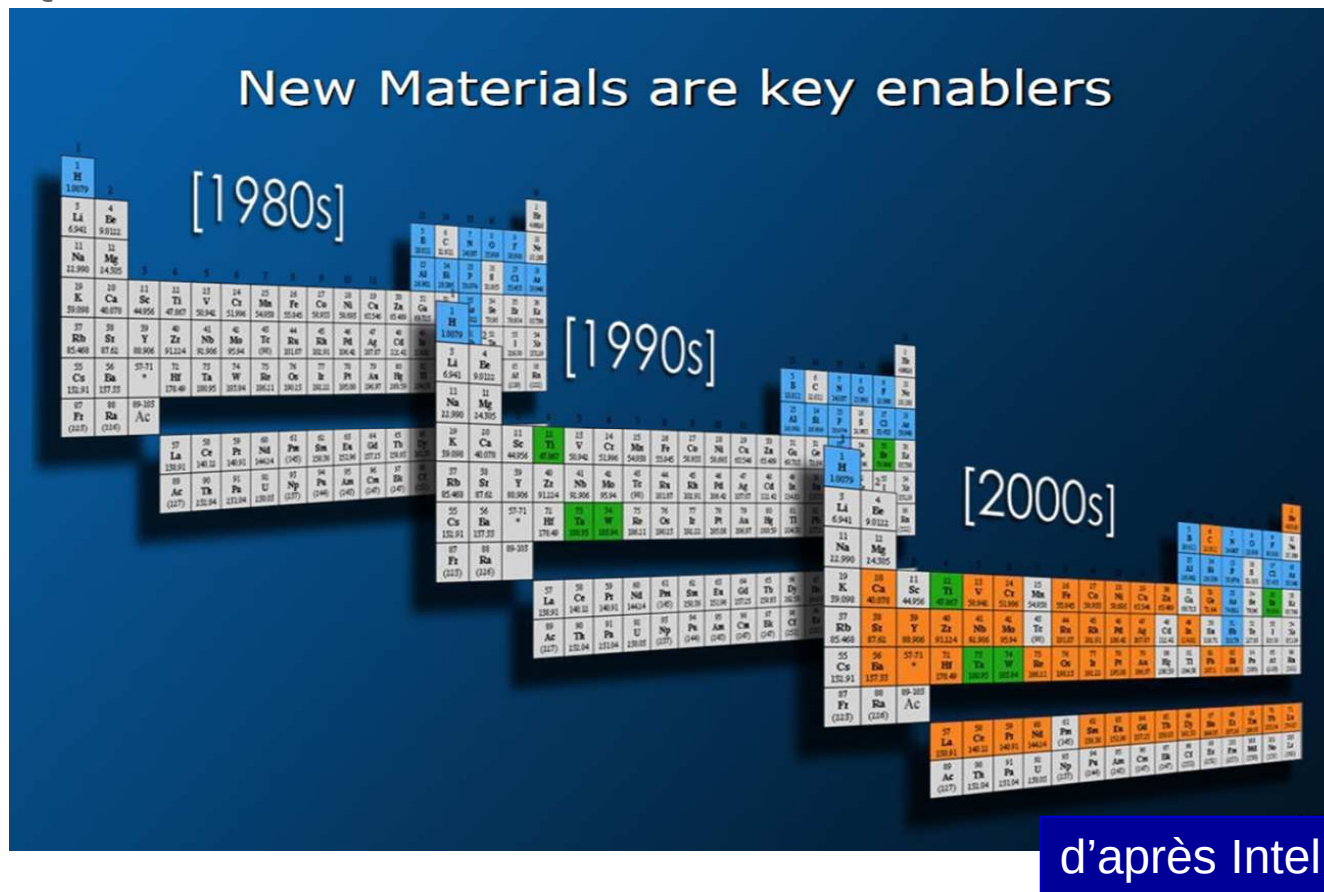


Marché des capteurs par fonction vu en 2014
(mobiles et tablettes)



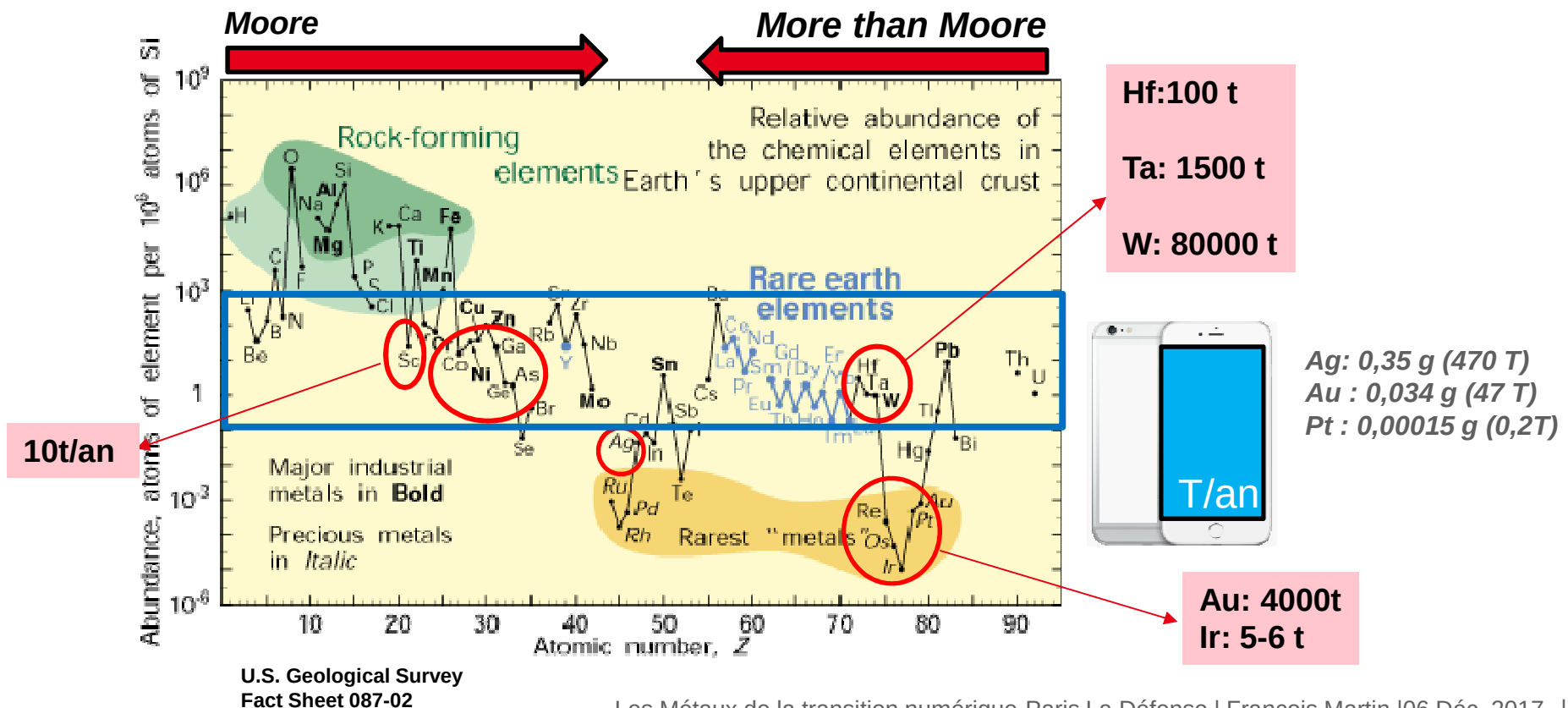
LA LOI DE MOORE ET NOUVEAUX MATERIAUX

- Performance accrue des composants par l'introduction de nouveaux matériaux
 - Quelle est leur criticité?



UTILISATION DES ÉLÉMENTS LOURDS ET CRITIQUES

- Abondance $\neq$ disponibilité: (concentration, géopolitique,..)
- Effet « grand nombre » des produits grands public sur la consommation de matériaux
 - Parmi eux: des éléments critiques (liste CE septembre 2017)
 - Recyclabilité difficile: fortes dilutions de quantités importantes

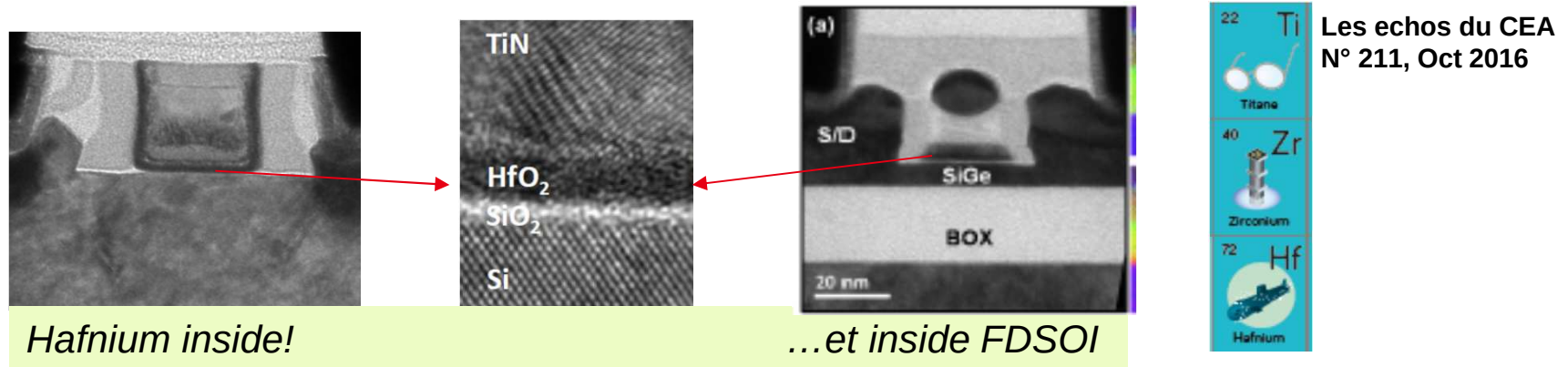


MATERIAUX POUR LA MINIATURISATION ULTIME DES COMPOSANTS

HAFNIUM ET COBALT

CAS PARTICULIER DU HAFNIUM

- Introduit sur la liste des matériaux critiques 2017 (13/09/2017)



- **Essentiel au fonctionnement des portables, tablettes, smartphones..**
 - production sur plaquettes 300mm → dizaines de kilos de Hafnium par an/ 80Tonnes
 - procédé innovant économe en matière
 - Hafnium immobilisé pour l'éternité
- **L'USINE NOUVELLE N°3513 (avril 2017): augmentation sensible de production de Hafnium à l'usine Cezus de Jarrie (groupe Areva)**
 - Hafnium /HfCl4 sous produit du Zirconium (chimie séparative)

→ industrie nucléaire

<http://www.new.areva.com/FR/activites-942/cezus-specialiste-du-zirconium.html>

<https://www.usinenouvelle.com/article/pourquoi-il-faut-s-interesser-au-hafnium.N530634>

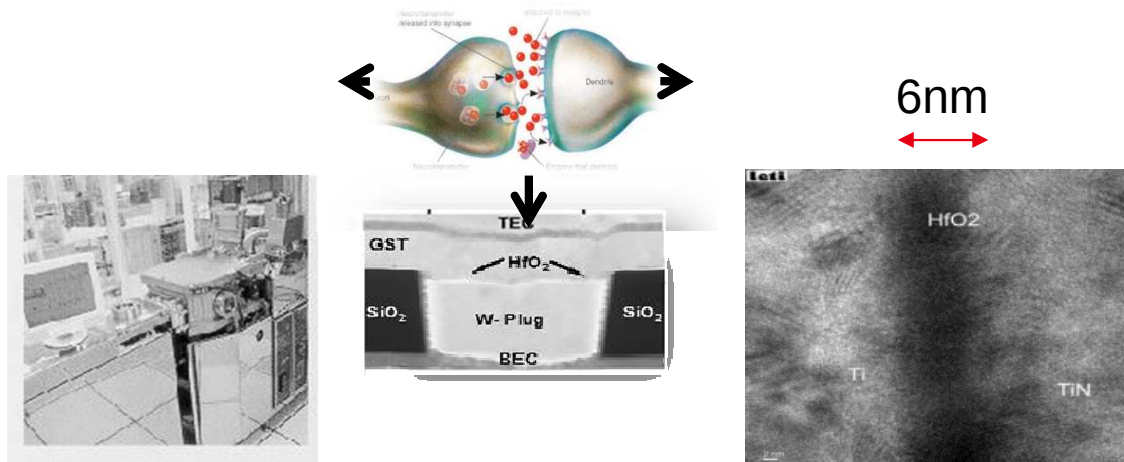
HAFNIUM ET CRITICITE

Communication de la CE relative à la liste des matières premières critiques pour l'UE 13/9/2017

Matières premières	Principaux producteurs mondiaux (moyenne 2010-2014)	Sources approvisionnement UE (moyenne 2010-2014)	Taux de dépendance aux importations	Indices de substitution EI/SR	Taux de recyclage des matières en fin de vie
Hafnium	France (43 %) États-Unis (41 %) Ukraine (8 %) Russie (8 %)	France (71 %) Canada (19 %) Chine (10 %)	9 %	0,93/0,97	1 %

- Le Hafnium: «l'exception française» parmi les éléments critiques
 - Importance du fournisseur de précurseur (le produit chimique)
 - composants « Moore » majoritairement hors CE
 - nouvelles utilisations de HfO₂ pour mémoires neuromorphiques et RAM résistives
 - Criticité de l'épaisseur de HfO₂ et de la surface active

LETI 2000



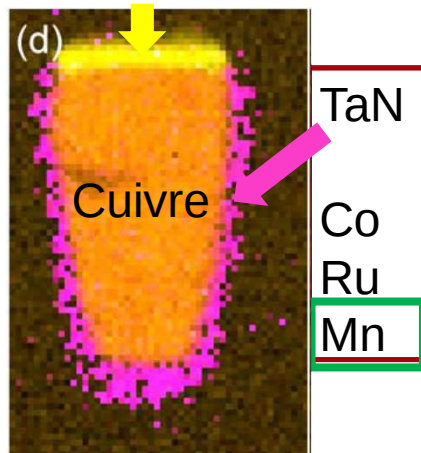
Réacteur pilote de dépôt HfO₂

MATERIAUX CRITIQUES: COBALT ET MINERAIS DE CONFLIT

<u>Tungstène</u>	Chine (84 %) Russie (4 %)	Russie (50 %) Portugal (17 %) Espagne (15 %)	44 %	0,94/0,97	42 %
Cobalt	République démocratique Congo (64 %) Chine (5 %) Canada (5 %)	Finlande (66 %) Russie (31 %)	32 %	1,0/1,0	0 %
<u>Tantale</u>	Rwanda (31 %) République démocratique du Congo (19 %) Brésil (14 %)	Nigeria (81 %) Rwanda (14 %) Chine (5 %)	100 %	0,94/0,95	1 %



Cobalt



C-C Yang IEEE Device Letters 2011

• Nouvelles directives CE sur les minerais de conflits

- Règlement UE 2017/821



- prise en compte globale: « ethical » ou « sustainable inside »
 - Chaîne d'approvisionnement surveillée par fournisseurs de précurseurs
 - effets collatéraux sur prix (autres demandes)

2016: Companies respond to questions about their cobalt supply chains

The Washington Post, 30 Septembre

2016: Cobalt Precursors – Sustainable and Ethical Supply Chain

International ALD Meeting, Umicore AG & Co. KG, Hanau

Evolution cours du cobalt 2017



LES MATERIAUX SOUS QUELLE FORME ?

- **Matériaux métalliques sous forme de « cible »**
 - Exemple NiPt 10nm (10%) : quelques dizaines de k euros la cible
 - Récupération sur pièces de réacteurs
 - Substitué sur les processeurs les plus avancés
- **Majoritairement sous forme de gaz (Air Liquide)**
 - gaz pour dépôt tungstène WF6, Germanium GeH4, gaz de gravure, de nettoyage des réacteurs: NF3, SF6.. Helium (diluant de gaz réactif, détection de fuite)
 - « Smart » déposition → vers la récupération in situ
- **Fil d'or...(le plus accessible et récupérable)**

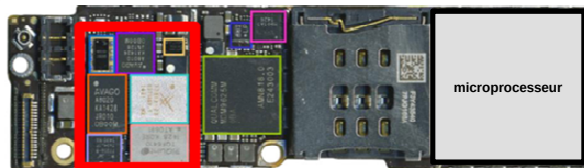
Spath fluor	Chine (64 %) Mexique (16 %) Mongolie (5 %)	Mexique (27 %) Espagne (13 %) Chine (12 %) Afrique du Sud (11 %) Namibie (9 %) Kenya (7 %) CE (14%)	70 %	0,98/0,97	1 %
Hélium	États-Unis (73 %) Qatar (12 %) Algérie (10 %)	États-Unis (51 %) Algérie (29 %) Qatar (8 %) Russie (7 %) Pologne (3 %)	96 %	0,94/0,96	1 %

MATÉRIAUX POUR LA DIVERSIFICATION DES FONCTIONS (MORE THAN MOORE)

VERS LES SUBSTITUTIONS DE MATÉRIAUX CRITIQUES ET L'ECONOMIE DE MATIERE

Number of filters in Iphones
Source AVAGO, IMS 2015

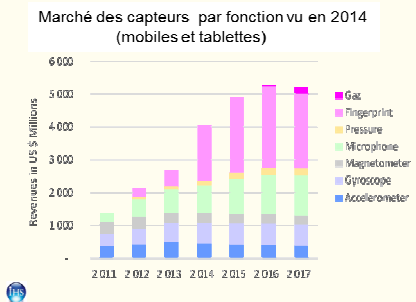
iPhone Gen.	Filters by iPhone
iPhone 5	10 to 15
iPhone 5s/5c	30 to 40
iPhone 6/6+	40 to 60
Next Gen	60 to 80 !



ULB, LB, MB, HB
RF FEM

- **Cas d'une substitution captée par une entreprise française**
 - Interrupteur RF: Passage de l'Arseniure de Gallium (III/V) au Silicium SOI
 - Développement de ce marché par SOITEC (baisse des coûts du switch)

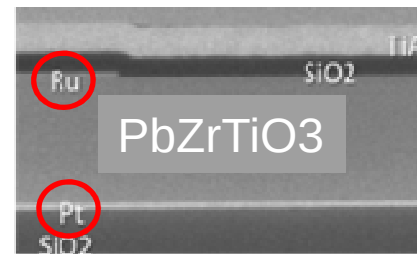
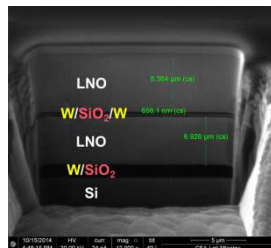
- **Augmentation du nombre de filtres de fréquences avec les générations de smartphone**
→ garder une surface minimale: nouveaux matériaux
- **Importance des capteurs (IOT)**



FILTRES EVOLUÉS ET CAPTEURS/ACTIONNEURS: MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES

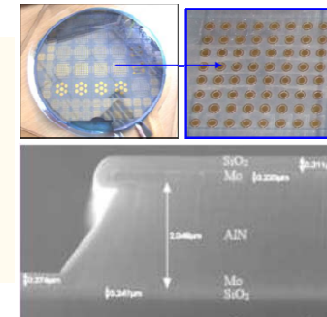
- **Matériaux critiques et Plomb (RoHS II*) → Etudes de substitution**

LiNbO3

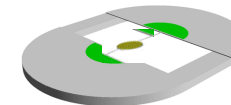


PZT stack

Nouvelles électrodes et piezoelectriques sans plomb → Mo/AlN +Scandium



Objectif RoHS II < 0,1% Pb dans les dispositifs électriques



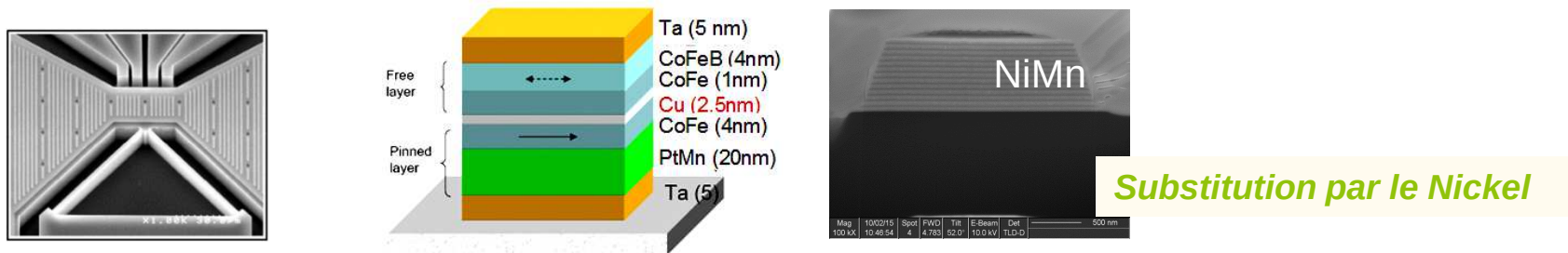
(micro-mirror)

Matières premières	Principaux producteurs mondiaux (moyenne 2010-2014)	Sources approvisionnement UE (moyenne 2010-2014)	Taux de dépendance aux importations	Indices de substitution EI/SR	Taux de recyclage des matières en fin de vie
Niobium	Brésil (90 %) Canada (10 %)	Brésil (71 %) Canada (13 %)	100 %	0,91/0,94	0,3 %
Platinoïdes	Afrique du Sud (83 %) - iridium, platine, rhodium, ruthénium Russie (46 %) - palladium	Suisse (34 %) Afrique du Sud (31 %) États-Unis (21 %) Russie (8 %)	99,6 %	0,93/0,98	14 %
Scandium	Chine (66 %) Russie (26 %) Ukraine (7 %)	Russie (67 %) Kazakhstan (33 %)	100 %	0,91/0,95	0 %

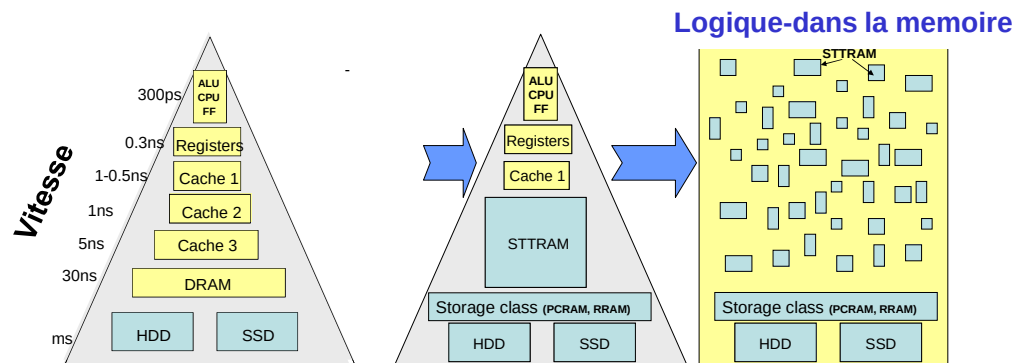
* Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment

DU CAPTEUR MAGNÉTIQUE A LA STTRAM

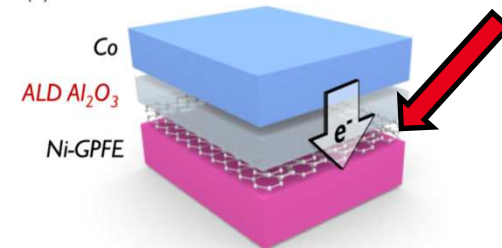
- Du capteur magnétique à la mémoire STTRAM: enjeu de substitution des métaux nobles
 - Le « Graal » des technologies



Pt ou IrMn: Antiferromagnétiques synthétiques pour les capteurs Magnétiques



(a) **Graphène 2D: filtrage de spin**

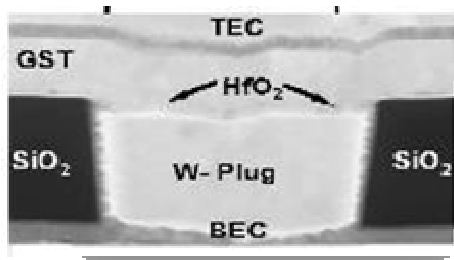


M-B Martin , A. Fert et al
ACS Nano 2014,7890

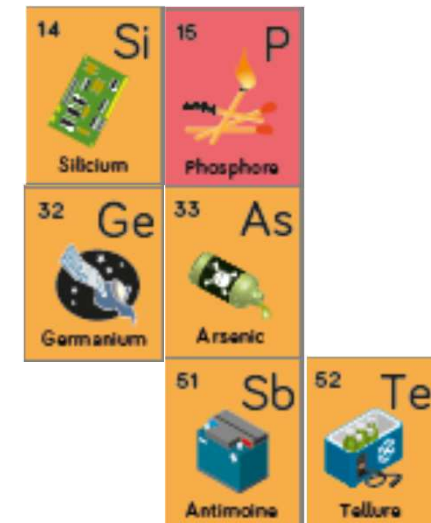
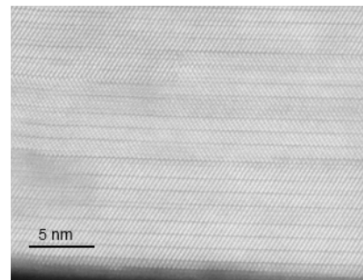
Platinoïdes	Afrique du Sud (83 %) - iridium, platine, rhodium	Suisse (34 %)	99,6 %	0,93/0,98	14 %
	- ruthénium Russie (46 %) - palladium	Afrique du Sud (31 %) États-Unis (21 %) Russie (8 %)			

AUTRES MEMOIRES (PCRAM) ET MATERIAUX CRITIQUES

- Mémoires à matériau à changement de phase PCRAM
 - Matériau GST (Germanium/ Antimoine/Tellure)
 - Tellure: non catalogué critique, mais fortes fluctuations de cours
 - Tous matériaux à 100/200 tonnes par an
 - Etude visant à limiter les quantités de matières



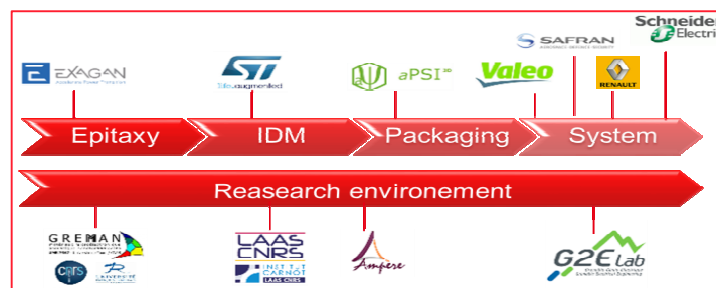
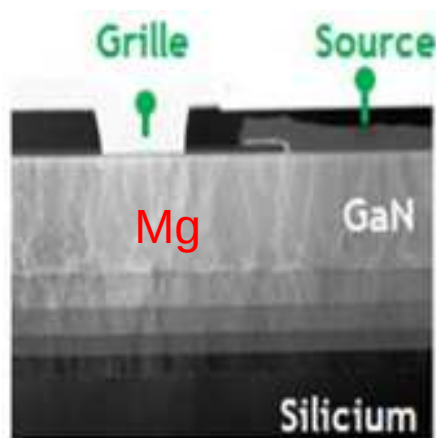
(GeTe 0,7nm Sb2Te3 4nm) x 8



Antimoine	Chine (87 %) Viêt Nam (11 %)	Chine (90 %) Viêt Nam (4 %)	100 %	0,91/0,93	28 %
Germanium	Chine (67 %) Finlande (11 %) Canada (9 %) États-Unis (9 %)	Chine (43 %) Finlande (28 %) Russie (12 %) États-Unis (12 %)	64 %	1,0/1,0	2 %

MATERIAUX POUR LA PUISSANCE ET LA RÉALITÉ AUGMENTÉE ET VIRTUELLE

- GaN: électronique de puissance (automobile) et optoélectronique
 - Objectif: économie de Gallium pour composant puissance
 - Verrou: adaptation de deux cristaux entre eux (Si et GaN)
 - consommations et stratégies de recyclage minoritaires par rapport aux LED

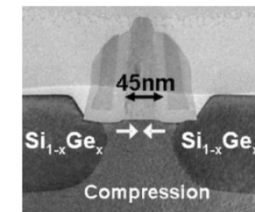
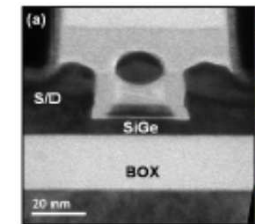
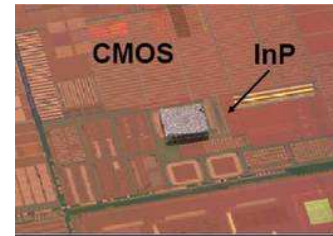
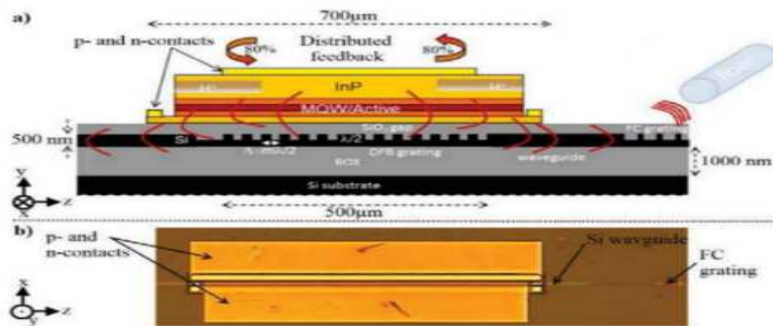


<u>Gallium</u>	Chine (85 %) Allemagne (7 %) Kazakhstan (5 %)	Chine (36 %) Allemagne (27 %) États-Unis (8 %) Ukraine (6 %)	34 %	0,95/0,96	0 %
Indium	Chine (57 %) Corée du Sud (15 %) Japon (10 %)	Chine (28 %) Belgique (19 %) Kazakhstan (13 %) France (11 %)	0 %	0,94/0,97	0 %
Magnésium	Chine (87 %) États-Unis (5 %)	Chine (94 %)	100 %	0,91/0,91	9 %

http://mem-envi.ulb.ac.be/Memoires_en_pdf/MFE_11_12/MFE_Fameree_11_12.pdf

MATÉRIAUX POUR LA PHOTONIQUE SUR SILICIUM

- Objectif: interconnexions par la lumière au niveau du circuit
 - Vers une substitution des III-V ?
 - Optoelectronique sur Silicium: laser InP/InGaAs → Germanium (Sn)



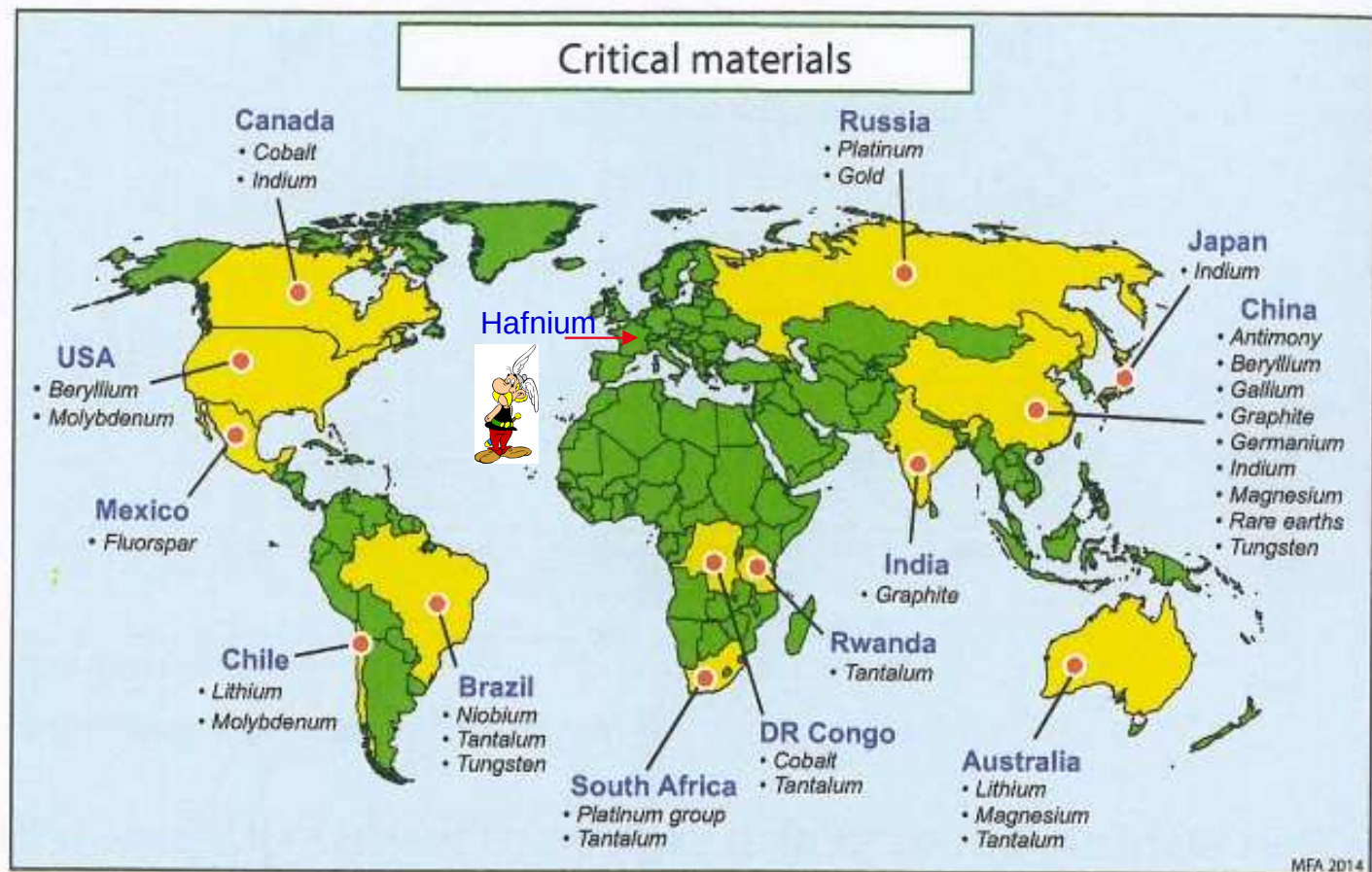
Germanium	Chine (67 %)	Chine (43 %)	64 %	1,0/1,0	2 %
	Finlande (11 %)	Finlande (28 %)			
	Canada (9 %)	Russie (12 %)			
	États-Unis (9 %)	États-Unis (12 %)			

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

- **Le silicium reste le matériau de choix de la nanoélectronique avec des matériaux à propriétés spécifiques (Ge et GaN)**
 - 15 matières premières critiques en nanoélectronique/ 24 (dernière liste)
 - 6 des nouveaux entrant
 - jamais le « prédateur » principal
 - Matériaux communs à d'autres acteurs de la transition énergétique (Co, Ga, In..)
 - Chaîne de recyclage difficile
- **Contrôle de la chaîne d'approvisionnement: demande sociétale**
 - Rôle essentiel des fabricants de précurseurs chimiques (gaz)
- **Substitution des matériaux critiques: démarche permanente**
 - Réflexion alimentant montage de projets et collaborations académiques

→ Transformer les contraintes en opportunités

Silicium métal	Chine (61 %) Brésil (9 %) Norvège (7 %) États-Unis (6 %) France (5 %)	Norvège (23 %) France (19 %) Brésil (12 %) Chine (12 %) Espagne (9 %) Allemagne (5 %)	64 %	0,99/0,99	0 %
-----------------------	---	--	------	-----------	-----



Ashby et al. Cambridge 2016

**Merci pour votre
attention !**

*MES REMERCIEMENTS à
O. Mourey, T. Ernst, Ph. Robert, C. Raynaud
(CEA/LETI)
T. Baron (CNRS/LTM)*

*et aux équipes LETI pour leur contribution à cette
présentation*

Leti, technology research institute

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Minatec Campus | 17 rue des Martyrs | 38054 Grenoble Cedex | France

www.leti-cea.com





SAVE THE DATE

LETI INNOVATION DAYS AT GRENOBLE
JUNE 28-29, 2017

Leti, **50** years of pioneered innovations

Leti Day, **2** days of discovery, innovation & networking

Leti Gala Evening, **1** VIP Event for our partners & prospects