

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04113

研究課題名(和文) 次世代微細PCRAMに向けた相変化材料 / 電極間の接触界面抵抗に関する研究

研究課題名(英文) A study of contact resistance between phase change material and electrode for next generation PCRAM

研究代表者

須藤 祐司 (Sutou, Yuji)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80375196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：相変化メモリの大容量化には相変化材料(PCM)/電極構造の微細化がカギとなるが、微細メモリセル抵抗はPCM/電極間の接触抵抗に支配される。本研究では、PCMの接触抵抗率を評価すると共に、次世代メモリの創成を試みた。その結果、アモルファスCu₂GeTe₃/電極はショットキー伝導を示し界面伝導に支配される事が分かった。また、耐熱性に優れた新PCMとしてCr₂Ge₂Te₆を見出した。Cr₂Ge₂Te₆は通常とは逆に、結晶抵抗率がアモルファス抵抗率よりも高い。更に、その抵抗率差は一桁であるが、接触抵抗率差は二桁を示すためメモリへの適用が可能であり、また、動作エネルギーを大幅に低減できる事が分かった。

研究成果の概要(英文)：With the scaling down of PCRAM cells, contact resistance between phase change material (PCM) and an electrode becomes a dominant factor in determining the memory cell resistance. In this study, we investigated the contact resistivity of PCM to a metal electrode. Then, we discussed the effect of the contact resistivity on the performance of the memory cell. We found that an amorphous Cu₂GeTe₃ (CGT)/W contact shows schottky conduction, i.e., a CGT/W is dominated by interface conduction. Moreover, we found new PCM, Cr₂Ge₂Te₆ (CrGT) with a high thermal stability in amorphous state. The CrGT showed inverse resistance change upon phase change (R_{am} < R_{cr}). Although the resistivity change of the CrGT was only one order of magnitude, the contact resistivity change was found to reach two orders of magnitude upon phase change. I was also found that the CrGT memory cell achieves more than an 85% reduction in total operation energy compared with a conventional GST memory cell.

研究分野：材料工学

キーワード：相変化メモリ 不揮発性メモリ アモルファス 結晶 接触抵抗

1. 研究開始当初の背景

相変化メモリ (Phase Change Random Access Memory : PCRAM) はフラッシュメモリを凌ぐ特性を有し、MRAM 等の他メモリに比較して、コスト・集積度の面で優れる。PCRAM では、相変化材料 (PCM) の高抵抗アモルファス相と低抵抗結晶相の電気抵抗差を利用してデータを記録・消去する。PCM のアモルファス/結晶相変化はジュール熱により行う。現在、光ディスクで実績のある $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) を用いた PCRAM が実用化されているが、更なる適用拡大に向け意欲的に研究開発が進められており、特に、次世代 PCRAM にはデータ保持性と大容量化 (微細化) が期待されている。しかし、GST の結晶化温度 (T_c) は約 160 と低く、特に、自動車分野などに期待される高温データ保持性に劣る。また、大容量化の観点からも、微細化による高集積化が進むことにより隣接メモリセルへの熱擾乱が無視出来なくなる。それ故、次世代 PCRAM には高い T_c を持つ新規 PCM が不可欠である。

以上の背景の下、最近、本研究グループは、高 T_c を持つ Cu_2GeTe_3 (CGT) といった新規 PCM を見出した。これら PCM は $T_c > 230$ を有し高温データ保持性に優れ、四桁以上のバルク抵抗率変化を示す事が分かった。

前述したように、将来の PCRAM には一層の微細化が要求されているが、微細メモリセルの抵抗値は、PCM 層の極薄化に伴い、PCM/電極の界面接触抵抗 (ρ_c) に支配されるようになる事は明白である。実際、GST は五桁近いバルク抵抗率変化を見せるが、メモリセルでは ρ_c 支配となるため、メモリセル抵抗変化は三桁を下回る。即ち、更なるメモリセル微細化が要求される中、PCM/電極間の界面接触抵抗率 ρ_c の定量的評価が重要となっている。しかし、PCM/電極間の界面接触抵抗に関する研究は殆ど行われていないのが実情である。よって、新規 PCM の開発と共に、その PCM/電極の界面接触抵抗挙動を定量的かつ理論的に深く理解する事が望まれている。

2. 研究の目的

以上のように、微細 PCRAM メモリセルにおいては PCM/電極間の ρ_c を定量的に評価すると共に、その電極材料依存性を決定する因子を解明する事が重要となる。本研究では、CGT といった高 T_c を持つ新規 PCM を用い、各種電極材料における ρ_c の定量評価、PCM の電気的性質、PCM/電極界面の電子状態を明らかにすると共に、そのメモリ動作性について調査する事を目的とした。

3. 研究の方法

薄膜は、RF スパッタリング装置を使用し、純元素ターゲットあるいは合金ターゲットを用いた同時スパッタリングにより成膜した。膜厚は 200nm とした。結晶化温度は、二端子法を用いた電気抵抗のその場測定により評価した。接触抵抗率は、Circular

Transfer Length Method (CTLM) 法を用いて測定した。相変化挙動については、X 線回折、透過電子顕微鏡観察により評価した。また、CGT/電極界面の電子状態については、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を用いて評価した。メモリ特性については、フォトリソグラフィを用いて単純なメモリデバイスを作製し評価した。比較として既存材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を用いたデバイスも作製し評価した。

4. 研究成果

(1) 相変化に伴う接触界面抵抗率 ρ_c

本研究では、耐熱性に優れる新しいタイプの PCM である Cu_2GeTe_3 (CGT) について、相変化に伴う接触抵抗率 ρ_c の変化を CTLM 法にて評価した。尚、電極にはタングステン (W) を用いた。本研究では先ず、CTLM 法にて得られる ρ_c の値に及ぼすアモルファス CGT 表面クリーニングの影響について調査した。本実験では Ar 逆スパッタリングする事により、CGT 表面をクリーニング (表面酸化層やコンタミの除去) した。その結果、クリーニング無しの CGT/電極界面の ρ_c は $8.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 、一方で、クリーニング有りの CGT/電極界面の ρ_c は $6.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ であり、クリーニング無しの場合は ρ_c が二桁程度低い事が分かった。表面分析の結果、表面クリーニング無しの場合は、CGT 表面に Ge 酸化物並びにその下層に Cu リッチ層が形成されており、それら表面層 (Ge 酸

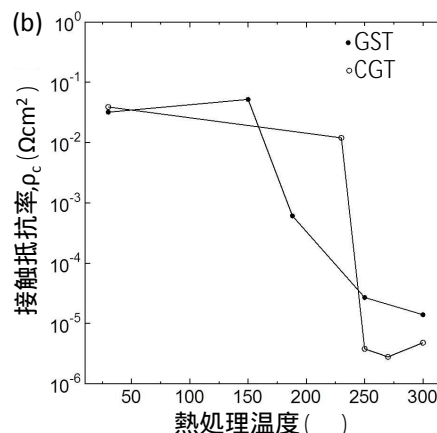
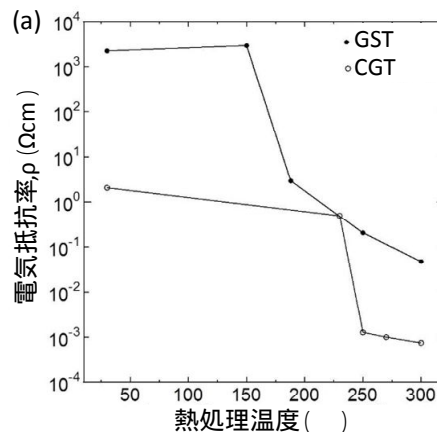


図1 (a) CGT 薄膜の電気抵抗率の温度依存性。(b) CGT/W 間の接触抵抗率の温度依存性。

化物は絶縁性である一方、その下層のCuリッチ層は低い電気抵抗を有する)の存在により、 ρ が低くなっていることが分かった。CGTメモリセルにおいて、アモルファス/結晶相間の電気抵抗比を大きくする手法として、ArクリーニングによるCGT表面クリーニングが有効であることが明らかとなった。

続いて、CGTの相変化に伴うCGT/電極間の ρ 変化を調査した。尚、これ以降の実験ではすべて、Ar逆スパッタリングによるCGT表面クリーニングを施した。図1に示すように、CGT自身の抵抗率の変化と同様に(図1(a))CGT/電極の ρ も結晶化温度で急峻な減少を示し四桁程度低下する事が分かった(図2(b))。光電子分光測定の結果から、アモルファスCGT薄膜においては、フェルミレベルにおける状態密度は殆ど見られず、アモルファスCGTは半導体的性質を持つ一方、CGTのフェルミレベルにおける状態密度は結晶化に伴い増加し、結晶相CGTは金属的な性質を示す事が示唆された。この事から、相変化に伴う四桁程度の ρ 変化は、CGTの電子物性が半導体的なアモルファス相から金属的な結晶相へ変化したことが原因であると考えられる。また、結晶化に伴うCGT/電極の ρ の変化は、既存材料であるGST/電極に対して四桁程度大きい事が分かった。その結果、CGT、GST相変化メモリの抵抗マージンを見積もると、数10nmオーダー以下の形状では、CGTメモリセルの抵抗マージンがGSTのそれに対して四桁程度高くなる事が分かった。

更に、CGTアモルファス/Wコンタクトは整流性を示し、ショットキー伝導を示す事が分かった。通常、GSTメモリセルの電気伝導は、GSTのバルク伝導メカニズム(プール・フレネル伝導など)によって議論される。一方、アモルファスCGTにおいて得られた整流特性は、CGTメモリセル抵抗を議論する上ではPCM/電極間の界面伝導メカニズムが極めて重要である事を示唆している。

(2) PCM/電極界面の電子状態

SPring-8のビームラインBL47を用い、CGT/金属電極界面の電子状態をHAXPESを用いて評価した。その結果、アモルファスCGTでは、電極直下においてバンドベンディングが生じ、そのバンドベンディングの大きさは、金属電極の仕事関数に依存する事が分かった。また、金属電極によっては、界面反応が生じ化合物が形成している事が示唆された。

(3) メモリ動作性能評価

CGTを用いた単純なメモリセルを構築し(上下電極:W)、そのメモリ動作性能を評価した。図2に、CGTメモリセルのリセット/セット動作結果を示す。リセット時(アモルファス相状態)とセット時(結晶相状態)のメモリセル抵抗比は、約 5×10^3 程度であったが、この抵抗比は、CTL法にて測定したCGTアモルファス/W間およびCGT結晶/W間のコンタクト

抵抗比の 8×10^3 と一致し、メモリセル抵抗比はコンタクト抵抗比に支配される事が確認された。また、その書換え耐久性は 10^4 回程度を示した(図2)。耐久性の改善には、デバイスの最適化(電極接触面積の微小化など)が望まれる。更に、アモルファスCGTの整流性を利用して、セット化動作を正方向あるいは逆方向にバイアスを印加することで制御できる事を実験的に示した。

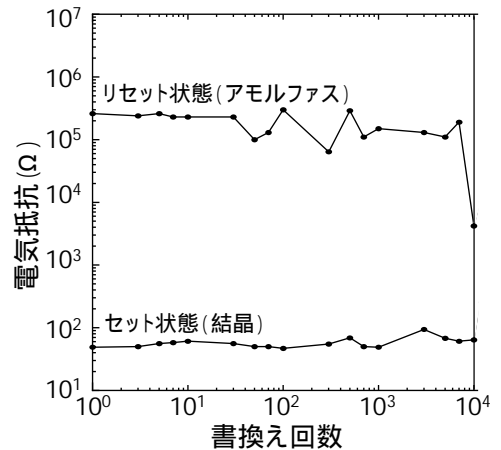


図2 CGT/Wメモリデバイスのリセット/セットメモリ動作性能。

(4) 新規PCMの創製および相変化挙動に及ぼす接触抵抗率変化

GeTeアモルファスの結晶化温度を上昇させる添加元素として、Cuのみならず、V、CrおよびNiなどの遷移金属が有効である事が分かった。特に、CrおよびVの添加は極めて有効であり、300以上の結晶化温度を実現できる事が分かった。ただし、GeTeへのそれら遷移金属の過剰な添加は、結晶化後の二相分離を招きPCMとして適切ではないことも分かった。そこで、熱力学的相安定性の観点から検討し、三元化合物の存在する系を検討した結果、Cr-Ge-Te三元系、特に、 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 化合物(CrGT)に着目し、その相変化挙動を調査した。期待通り、CrGTは270程度の高い

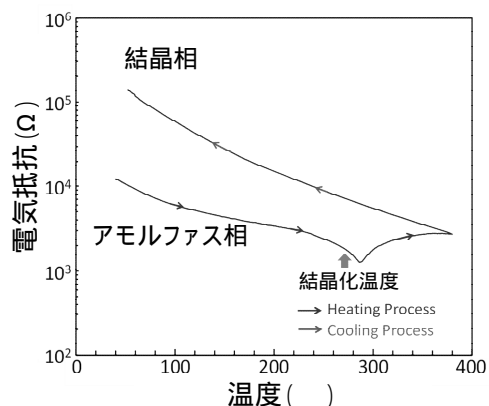


図3 CrGT薄膜の電気抵抗の温度依存性。通常材料とは逆に、結晶相の方がアモルファス相よりも電気抵抗が高い。

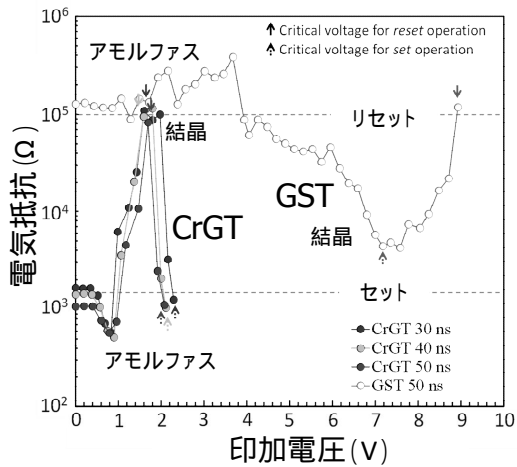


図4 CrGT メモリセルの電圧-抵抗特性.比較のため、GST メモリセルの結果を併せて示す.尚、本実験の電圧パルス幅は 30,40,50ns とした.

結晶化温度を有し(図3) 既存 PCM に比して高い熱的安定性を示す事が分かった。また、興味深い事に、CrGTは、従来のPCMとは逆に、結晶の方がアモルファスよりも電気抵抗が高いといった特異な物性変化を示す事が分かった(図3)。その一方で、アモルファス相と結晶相の電気抵抗率比は一桁程度と小さい。しかし、CrGT/W メモリセルにおいては、アモルファス相と結晶相で二桁以上の抵抗差が得られる事が分かった。図4に、CrGT メモリセルの電圧-抵抗特性を示す。CrGT は、既存 GST と同様に、典型的な抵抗スイッチング現象を示し、期待通り、二桁程度の抵抗差が得られる事が分かった。これは、CGT と同様に、微細メモリセルでは、相変化材料/電極界面がその伝導を支配する事に起因する。また、図3に示したバルク抵抗率変化と同様に、従来とは逆に、アモルファス状態で低抵抗、結晶状態で高抵抗を示す。以上の結果を基に、動作エネルギーを評価したところ、CrGT メモリセルでは、既存 GST に比較して、85%程度の動作エネルギー削減が可能である事が分かった(図5)。この低動作電力は、CrGT の高い結晶相電気抵抗とメモリセルの界面伝導支配によって実現されることを電

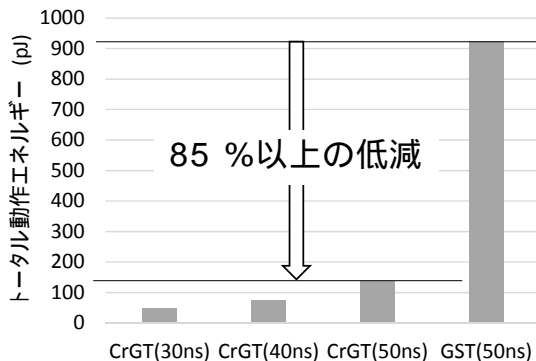


図5 CrGT メモリセルと GST メモリセルのトータル動作エネルギーの比較. CrGT は GST に比して、85%以上の動作エネルギーの低減が可能.

流のパーコレーションモデルの観点から明らかにした。

本研究により、メモリセルでは、そのデバイス抵抗は、PCM/電極間の接触抵抗率に支配されることが実験的に立証された。特に、CGTでは、メモリセルの伝導は、界面伝導に支配され、アモルファス状態では、ショットキー伝導を示す事が明らかとなった。また、高い熱的安定性を示す新材料 CrGT を提案した。本材料は、従来材とは逆に、結晶の方がアモルファス相よりも高い抵抗率を有する。但し、その抵抗率差は一桁程度と小さい。しかしながら、CrGT においても CGT と同様に、メモリセル抵抗は接触抵抗に支配されるため、CrGT メモリセルでは、二桁程度の抵抗差が得られる事が分かった。また、その特異な相変化挙動に起因して、従来材に比して、動作エネルギーを大幅に低減できる事が分かった。本研究において得られた PCM/電極界面についての知見は、今後、新たな PCRAM 創製において極めて重要な指針を与えた。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 22 件)

J.S. An, K.J. Kim, C.M. Choi, S. Shindo, Y. Sutou, Y.H. Song, Investigation of bias polarity dependence of set operation in GeCu_2Te_3 phase change memory, 査読有, *Electro. Lett.*, 54, 2018, 350-351.

DOI: 10.1049/el.2017.3902

Y. Shuang, Y. Sutou, S. Hatayama, S. Shindo, Y.H. Song, D. Ando, J. Koike, Contact resistance change memory using N-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ phase-change material showing non-bulk resistance change, 査読有, *Appl. Phys. Lett.*, 112, 2018, 183504-1-5.

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5029327>

K. Kobayashi, J.M. Skelton, Y. Saito, S. Shindo, M. Kobata, P. Fons, A.V. Kolovov, S. Elliott, D. Ando, Y. Sutou, 査読有, *Phys. Rev. B*, 97, 2018, 195105-1-11.

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.195105>

S. Hatayama, Y. Sutou, S. Shindo, Y. Saito, Y.H. Song, D. Ando, J. Koike, Inverse resistance change $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ -based PCRAM enabling ultralow-energy amorphization, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 査読有, 10, 2018, 2725-2734.

DOI: 10.1021/acsmi.7b16755

Y. Saito, Y. Sutou, P. Fons, S. Shindo, X. Kozina, J.M. Skelton, A.V. Kolovov, K. Kobayashi, Electronic structure of transition-metal based Cu_2GeTe_3 phase

change material: revealing the key role of Cu d electrons, Chemistry of Materials, 査読有, 29, 2017, 7440-7449.

DOI:10.1021/acs.chemmater.7b02436
Y. Ogawa, S. Shindo, Y. Sutou, J. Koike, Molybdenum oxide-base phase change resistive switching material, 査読有, Appl. Phys. Lett., 111, 2017, 163105-1-5.

DOI:10.1063/1.5000410
S. Shindo, Y. Sutou, J. Koike, Y. Saito, Y.H. Song, Contact resistivity of amorphous and crystalline GeCu₂Te₃ to W electrode for phase change random access memory, Mater. Sci. Semi. Process., 査読有, 47, 2016, 1-6. DOI:10.1016/j.mssp.2016.02.006

S. Shindo, Y. Sutou, J. Koike, Y. Saito, Y.H. Song, Effect of surface cleaning on contact resistivity of amorphous GeCu₂Te₃ to a W electrode, MRS advances, 査読有, 1, 2016, 2731-2736.

DOI:org/10.1557/adv.2016.310
Y. Sutou, S. Shindo, Y. Saito, J. Koike, H.Y. Song, A study on phase transition behaviors of GeCu₂Te₃ phase change material for PCRAM application, Proceedings of PCOS, 査読無, 1, 2016, 52-55.

J.S. An, C.M. Choi, S. Shindo, Y. Sutou, Y.W. Kwon, Y.H. Song, Impact of contact resistance on memory window in phase-change random access memory (PCRAM), 査読有, 15, 2016, 1570-1576.

DOI:10.1007/s10825-016-0905-3
S. Shindo, Y. Sutou, J. Koike, Y. Saito, Contact resistivity change of GeCu₂Te₃ to W electrode by crystallization, Proceedings of PCOS2015, 査読無, 1, 2015, 67-68.

〔学会発表〕(計 25 件)

Y. Sutou, S. Shindo, S. Hatayama, Y. Shuang, J. Koike, Y. Saito, Phase change characteristics of TM-Ge-Te (TM: Cu and Cr) compound films for PCRAM, 2018 MRS Spring Meeting&Exhibit, 2018年4月2~6日(招待講演), Phoenix, United States of America

Y. Sutou, S. Shindo, S. Hatayama, Y. Saito, J. Koike, Transition metal-Ge-Te chalcogenides for PCRAM material, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 2017年9月19~22日(招待講演), Sendai, Japan

Y. Sutou, S. Shindo, Y. Saito, J. Koike, H.Y. Song, A study on phase transition

behaviors of GeCu₂Te₃ phase change material for PCRAM application, PCOS2016, 2016年11月24~25日, 熱海
Y. Sutou, Y. Saito, S. Shindo, J. Koike, Ge-Cu-Te phase change material for PCRAM application, PRIME2016, 2016年10月2~7日(招待講演), Honolulu, United States of America

S. Shindo, Y. Sutou, J. Koike, Y. Saito, Y.H. Song, Phase-change induced contact resistance change of GeCu₂Te₃/metal contact due to phase change transition, 2016 MRS Spring Meeting&Exhibit, 2016年3月28日~4月1日, Phoenix, United States of America

S. Hatayama, S. Shindo, Y. Sutou, J. Koike, Crystallization behavior of Cr-Ge-Te thin films, PCOS2015, 2015年11月26~27日, 熱海

須藤祐司、齊藤雄太、進藤怜史、小池淳二、GeTe-CuTe 擬二元系薄膜の相変化挙動, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13日~16日

S. Shindo, Y. Sutou, J. Koike, Y. Saito, Contact resistivity of GeCu₂Te₃ phase change material on W electrode, EPCOS2015, 2015年9月7~8日, Amsterdam, Netherlands

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 相変化材料および相変化メモリ素子
発明者: 須藤祐司、畑山祥吾、進藤怜史、小池淳二、齊藤雄太
権利者: 東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2015-246075
出願年月日: 2015年12月17日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.koike-lab.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須藤 祐司 (SUTOU, Yuji)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80375196

(2) 研究分担者

なし

(3)連携研究者

小池 淳一 (KOIKE, Junichi)
東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授
研究者番号：10261588

安藤 大輔 (ANDO, Daisuke)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50615820

小林 啓介 (KOBAYASHI, Keisuke)
高知工科大学・総合研究所・客員教授
研究者番号：50372149

齊藤 雄太 (SAITO, Yuta)
高知工科大学・総合研究所・客員教授
研究者番号：50372149

(4)研究協力者

SONG Yun-Heub (SONG, Yun-Heub)

進藤 怜史 (SHINDO, Satoshi)