

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14306

研究課題名（和文）層状カルコゲナイドpn接合セクタを用いた大容量不揮発性メモリ素子の実現

研究課題名（英文）Realization of large capacity non-volatile memory using layered chalcogenides pn-junction selector

研究代表者

齊藤 雄太 (Saito, Yuta)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：50738052

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、次世代の情報記録デバイスである不揮発性メモリに用いられる素子選択層の新しい材料を作製し、実証を目指した。具体的にはBi₂Te₃/Sb₂Te₃という異なる化合物の積層膜を作製し、その物性を調査し、デバイス特性を評価した。積層膜の界面で原子拡散が観察されたため、中間層を挿入して拡散を防止した。電気特性は所望の特性とはならなかったが、今後の発展に繋がると期待される新しい中間層物質の提案を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通して、Bi₂Te₃とSb₂Te₃の界面拡散挙動や、中間層による防止技術が確立できた。中間層は原子の拡散を防止するのに効果的であり、かつ、デバイス縦方向の電気抵抗に影響を与えることを実証した。これらの結果より、より電氣的に絶縁体な物質を用いることで、所望の非線形電流-電圧特性が得られることが期待できる。材料とデバイス特性の関係を、原子レベルの界面分析によって明らかにした本研究は学術的に高い意義を有し、また、今後低消費電力電子デバイスを実現するための材料学的知見が得られたことから、その社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：In this project, we aim at fabricating and realizing a novel selector material for next-generation non-volatile memory devices. Heterostructure films consisting of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ were fabricated by sputtering, and material properties as well as device performance were characterized. Since the atomic interdiffusion was observed at the heterostructure interfaces, an intermediate layer was deposited to prevent diffusion. Even though the electrical characteristics of device were not desired results, a new candidate for the interlayer material was proposed that will be promising for future development.

研究分野：材料科学

キーワード：層状カルコゲナイド テルライド pn接合 不揮発性メモリ用セクタ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コンピュータの記録デバイスにおいて、揮発性の DRAM と不揮発性の Flash メモリとの間には大きな性能ギャップが存在し、今後想定される情報量の増大に備えるため、そのギャップを埋める新原理のメモリの開発が強く求められている。相変化メモリ(PCRAM)は、数ある次世代不揮発性メモリに比し構造がシンプルでコストが安く、抵抗比が大きく読み取り信頼性が高いため、最も有望なメモリの一つとして盛んに研究が行われている。PCRAM では、相変化材料(Ge-Sb-Te 合金)の高抵抗”アモルファス”相と低抵抗”結晶”相の電気抵抗差も用いて記録する。この材料は、元々反射率変化を利用した光ディスク向けに開発された材料で、それを電氣的メモリとして利用したのが PCRAM である。一方で、実際にメモリデバイスを動作させるためには、記録を司るメモリ層だけでなく、電圧パルスを選択的に各メモリ層に印可するためのセクタ層が必要になる。PCRAM においては、メモリ層が微細化しやすい一方で、これらセクタ層の微細化が更なる高集積化のボトルネックとなっていた。

最近、半導体メーカー大手の Intel と Micron が三次元クロスポイントメモリの量産化を発表し、大きな注目を集めた。このクロスポイントメモリでは、メモリ層とセクタ層を同じスケールで連続的に成膜し、しかも三次元上に積み上げることで高い集積度を実現した。この素子において、メモリ層は Ge-Sb-Te の相変化材料、セクタ層には Si-Ge-As-Se というカルコゲナイドガラスが使用されており、セクタとメモリの各層が同じサイズでピラー状に形成した構造を有する。この時、メモリ層にはスイッチングによりヒステリシスを示す電流(I)-電圧(V)特性が、セクタ層には非線形で可逆的な I-V 特性が求められる。

ある電圧以上にならないと電気が流れないセクタ層によって、多数乱立するピラーの中から望みのセルを選択し、セクタが導電性を持つようになるとメモリへ書き換え電圧パルスが印加されるようになる。電圧印加をやめるとセクタは再び高抵抗状態へと戻り、メモリ層への望まない電圧印加を防ぐ役割をする。このセクタ層に用いられている Si-Ge-As-Se ガラスは、閾値スイッチング材料と呼ばれ、一般に Se を含む四元や五元系といった多成分材料である。しかしこのような多成分系でかつガラス状態では相の安定性に乏しく、繰り返し動作に限界があり、ほぼ無限回の書き換えが可能な DRAM には到底及ばないという致命的な問題がある。また、メモリ層は Te を含む化合物で、セクタ層が Se を含む化合物では、量産過程において異なる原材料に起因する取り扱いの難しさやコストの増大を招く可能性が指摘される。そのため、メモリ層と同じく Te を含むこと、また相の安定性を上げるため結晶状態で非線形 I-V 特性を示すような新規セクタ材料の開発が強く望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、 Sb_2Te_3 (p 型)と、 Bi_2Te_3 (n 型)という反対のキャリアタイプをもつ層状結晶材料を用いてヘテロ pn 接合を作製し、大容量 PCRAM を実現するためのセクタ層の新規材料開発を目的とした。具体的には、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ヘテロ pn 接合を実現するために、高配向 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜のヘテロ界面評価、拡散バリア層の影響を調査し、pn 接合デバイスによる縦方向整流作用の実現を目指した。

3. 研究の方法

$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜はスパッタ法にて作製を行った。スパッタ法の成膜条件を最適化することで、高い配向性を持った層状結晶膜が得られる。ここでいう配向性は、層と層の間にあるファンデルワールスギャップが基板表面に平行に並んだ膜を意味する。また、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 界面で原子相互拡散が透過電子顕微鏡(TEM)観察によって明らかになったため、アモルファス(a-)Si 膜を界面に成膜した試料も作製し、比較した。

作製した膜の結晶構造は、X 線回折(XRD)法にて解析した。面内方向の電気輸送特性はホール効果測定法によって評価した。縦方向の I-V 特性は、リソグラフィ法によって作製したデバイスにおいて測定した。

また、第一原理計算によって、 Bi_2Te_3 や Sb_2Te_3 と格子定数が近く、かつバンドギャップが大きい材料の探索も行い、今後の研究の指針とした。

4. 研究成果

(1) 作製した $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜の評価

スパッタ法によって作製した $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜の XRD 結果を、それぞれの単膜の結果とともに図 1 左に示す。すべての結果において、(00X)面のピークのみが観察されていることから、高い配向性を有していることがわかる。 Sb_2Te_3 と Bi_2Te_3 は、結晶構造は同じであるが、原子配置や格子定数がわずかに異なるため、回折ピークが若干異なる。すなわち、(009)、(0012)のピークは Sb_2Te_3 では観察されているが、 Bi_2Te_3 では現れない。また、(0018)も、 Bi_2Te_3 は非常に強度が弱いことがわかる。化合物によって異なるピーク強度は、後ほど議論する。

TEM による原子レベルの組成分析の結果、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 界面で原子が相互拡散し、 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 層を中間に形成していることがわかった。この積層膜を用いて電気特性を測定したところ、後述するように線形な I-V 特性が得られ、セクタ層に不可欠な非線形な結果が得られなかった。そこで、この界面反応層の形成が電気特性に及ぼす影響を調査する目的で、積層膜の間にアモルファス(a-)Si 膜を成膜した。

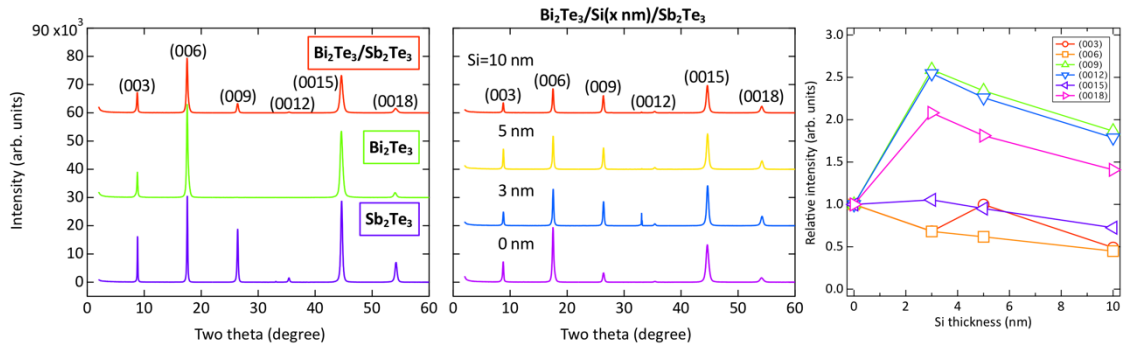


図 1. (左) $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜および、それぞれの単膜の XRD 結果。(中央)異なる厚さの界面拡散防止層 Si を挿入した時の XRD 結果。(右)各ピーク強度の Si 膜厚依存性。

異なる膜厚の a-Si 膜を成膜した、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Si}(x \text{ nm})/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜の XRD 結果を図 1 中央に示す。はじめに、Si の厚さにかかわらず、すべての試料において高い(00X)配向していることがわかった。Si 膜厚が厚くなるにつれ、強度が弱くなるピークと、強くなるピークが存在することが明らかになった。Si を挿入していない $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜のピーク強度で規格化したそれぞれのピークの Si 膜厚依存性を図 1 右に示す。全体として Si 膜厚増加とともに強度が減少するのは、 Bi_2Te_3 の成膜時に、Si がいない場合は Sb_2Te_3 の上に直接成膜されることとなり、 Sb_2Te_3 の表面原子終端面と整合性を持って結晶成長できるが、ひとたび a-Si が成膜されていると、 Bi_2Te_3 にとっての成長核がなく、改めて a-Si 上に核生成、結晶成長することとなるため、結晶性が低下するためと考えられる。特に、 Sb_2Te_3 や Bi_2Te_3 の成膜において、室温で成膜するシード層が結晶性に大きな影響を及ぼすことが知られている。 Bi_2Te_3 の成膜は初めから高温で開始されるが、もし下地にすでに配向している Sb_2Te_3 が存在すれば、初めから高温でも問題ない。一方で、a-Si 層が存在し、かつ成膜初期から高温であるとは、室温シード層がある場合に比べて強度が低下してしまう。ところで、(009)、(0012)、(0018)は Si を挿入すると、相対強度が上昇することがわかった。この結果について考察する。図 1 左の結果で示したように、 Sb_2Te_3 では強く回折する(009)や(0012)であるが、 Bi_2Te_3 ではピークが観察されていない。これは、わずかに異なる c 軸方向の面間隔、すなわち、結合長に起因するものである。純粋な Sb_2Te_3 に比較して、相互拡散によって Bi が Sb サイトを占めるようになると、結合長が長くなり、より Bi_2Te_3 の構造へと近づいていく。そのため、 Sb_2Te_3 膜の上部は、Bi 拡散による $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 層形成によって(009)や(0012)強度が弱くなってしまふ。ここで、a-Si を界面に挿入した場合、(009)や(0012)ピーク強度の上昇が見られた。これは、 Sb_2Te_3 層中への Bi の拡散が抑制され、純粋な Sb_2Te_3 層として残っていることを示す明確な証拠である。もし a-Si に拡散防止層としての機能がない場合、a-Si の存在に関わらず Bi 原子は Sb_2Te_3 層中へ拡散してしまう。しかしながら、XRD のピーク強度の変化によれば、 Sb_2Te_3 層への Bi の拡散は認められず、それぞれの層が独立して形成されていることが示唆された。

ホール効果測定の結果、 Bi_2Te_3 膜は n 型、 Sb_2Te_3 膜は p 型のキャリアタイプであることが確認されたため、積層界面において pn 接合に起因するバンド構造の変化が期待された。

(2) $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜デバイスの縦方向電気特性

リソグラフィ法によって作製した積層膜デバイスの電気特性を評価した。上述したように、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜は線形の I-V 特性を示した。a-Si を 5nm 挿入した $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Si}(5\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜の電気特性を図 2 に示した。Bi と Sb の相互拡散は防止できることはわかったが、依然として本積層構造でも線形な I-V 特性であることがわかった。これは、 Bi_2Te_3 や Sb_2Te_3 膜自体の電気抵抗が低く、たとえ a-Si が挿入されていても pin 接合が形成されず、いわゆる縮退した半導体のような伝導になっているためではないかと推測された。一方で、I-V カーブの傾きの逆数から電気抵抗が求まるが、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Si}(5\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜は、直線ではあるものの、傾きが大きく低下、すなわち抵抗が上昇することがわかった。その大きさは、おおよそ 10 倍程度と見積もられた。そのため、a-Si 挿入は電気抵抗の上昇には一定の効果をもたらすことが証明された。

アモルファス Si は局所構造にもよるが、バンドギャップは 1.4-1.8eV と報告されている。そのため、

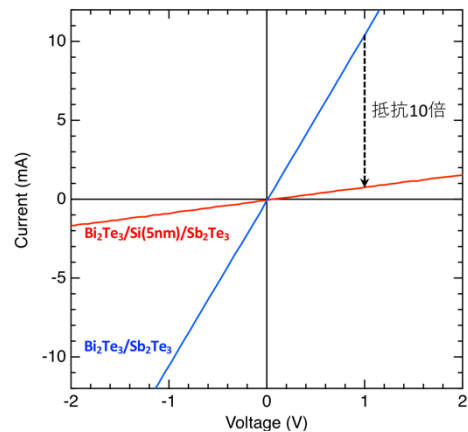


図 2. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜および $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Si}(5\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜の縦方向 I-V 特性。

よりバンドギャップが大きい材料を中間層として挿入すれば、より高抵抗化し、最終的には非線形な I-V 特性が得られるのではないかと期待される。そこで、 Bi_2Te_3 や Sb_2Te_3 と同じく層状の結晶化合物で、かつ格子のマッチングが良い化合物を検討したところ、六方晶系の窒化ホウ素(h-BN)が優れた i 層として働き、pin 接合が実現できるのではないかと考えた。h-BN は、バンドギャップが 5eV 以上あり、かつ、原子単層でも安定することから、グラフェンに続き二次元材料として高い注目を集めている。第一原理計算によってシミュレーションしたところ、h-BN は Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の中間層として安定に存在できると見積もられた。構造モデルを図 3 に示す。このように、緻密な h-BN は拡散防止層としても有効な役割を果たしつつ、大きなバンドギャップによる pin 接合の実現にも重要な役割を果たすと期待される。また、結晶層によるセレクトラ層の実現という当初の本研究の目的にも合致するものである。本積層膜はまだシミュレーションの段階で、実験による実証はできていないが、今後このような 3 層の積層構造を作製し、材料評価、電気特性測定を行なっていく方針である。

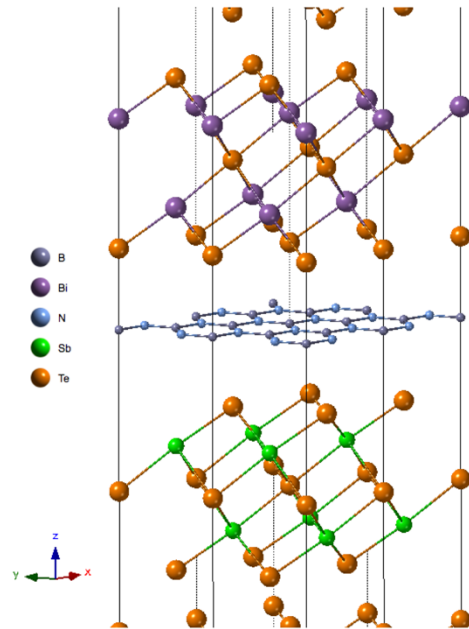


図 3. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{h-BN}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 積層膜モデル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Saito Yuta, Fons Paul, Kolobov Alexander V, Mitrofanov Kirill V, Makino Kotaro, Tominaga Junji, Hatayama Shogo, Sutou Yuji, Hase Muneaki, Robertson John	4. 巻 53
2. 論文標題 High-quality sputter-grown layered chalcogenide films for phase change memory applications and beyond	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 284002 ~ 284002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab850b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Saito Yuta, Mitrofanov Kirill V, Makino Kotaro, Miyata Noriyuki, Fons Paul, Kolobov Alexander V., Tominaga Junji	4. 巻 86
2. 論文標題 (Invited) Sputter Growth of Chalcogenide Superlattice Films for Future Phase Change Memory Applications	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 49 ~ 54
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/08603.0049ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Saito Yuta, Kolobov Alexander V., Fons Paul, Mitrofanov Kirill V., Makino Kotaro, Tominaga Junji, Robertson John	4. 巻 114
2. 論文標題 Origin of resistivity contrast in interfacial phase-change memory: The crucial role of Ge/Sb intermixing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 132102 ~ 132102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5088068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Saito Yuta, Fons Paul, Mitrofanov Kirill V., Makino Kotaro, Tominaga Junji, Robertson John, Kolobov Alexander V.	4. 巻 91
2. 論文標題 SSC 2018: Kolobov AV: Chalcogenide van der Waals superlattices: a case example of interfacial phase-change memory	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Pure and Applied Chemistry	6. 最初と最後の頁 1777 ~ 1786
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/pac-2019-0105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 齊藤雄太	4. 巻 59
2. 論文標題 次世代電子デバイス用カルコゲナイド系相変化材料の研究	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 公益社団法人 日本金属学会 会報「まてりあ」	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Yuta Saito
2. 発表標題 Origin of electrical contrast in interfacial phase change memory
3. 学会等名 Insulating Films on Semiconductors (INFOS 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Saito, Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, Muneaki Hase, and John Robertson
2. 発表標題 Revisiting the growth mechanism of layered crystalline phase change materials by sputtering
3. 学会等名 European Phase Change and Ovonic Symposium 2019 (EPCOS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齊藤雄太
2. 発表標題 相変化メモリ用カルコゲナイド材料の開発
3. 学会等名 2019年秋期(第165回)日本金属学会講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Saito, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, Shogo Hatayama, Yuji Sutou, Muneaki Hase, and John Robertson
2. 発表標題 Recent update on the growth of crystalline phase change materials by sputtering
3. 学会等名 31st Symposium on Phase Change Oriented Science 2019 (PCOS2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齊藤雄太
2. 発表標題 相変化材料の材料設計指針とテルライド材料の新しい展開
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齊藤雄太、Paul Fons、牧野孝太郎、Kirill V. Mitrofanov、上杉文彦、竹口雅樹、Alexander V. Kolobov、富永淳二
2. 発表標題 層状カルコゲナイドpn接合の作製とその界面および電子状態
3. 学会等名 2020年春期(第166回)日本金属学会講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuta Saito, Paul Fons, Kotaro Makino, Kirill V. Mitrofanov, Fumihiko Uesugi, Masaki Takeguchi, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga
2. 発表標題 Sputter-grown 2D-TI/3D-TI stacking films in the Bi-Te binary system
3. 学会等名 New Trends in Topological Insulators (NTTI2018) and Narrow Gap Systems (NGS18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名	Yuta Saito, Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, and John Robertson
2. 発表標題	Understanding the crystalline and electronic structure of GeTe/Sb ₂ Te ₃ chalcogenide superlattices
3. 学会等名	European Phase Change and Ovonic Symposium 2018 (EPCOS2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Yuta Saito, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, N. Miyata, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga
2. 発表標題	Sputter Growth of Chalcogenide Superlattice Films for Future Phase Change Memory Applications
3. 学会等名	Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (AiMES) 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Yuta Saito, Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, and John Robertson
2. 発表標題	Understanding the switching mechanism of interfacial phase change memory
3. 学会等名	Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS) 2018 (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Yuta Saito, Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Kirill V. Mitrofanov, Kotaro Makino, Junji Tominaga, and John Robertson
2. 発表標題	Understanding the switching mechanism of GeTe/Sb ₂ Te ₃
3. 学会等名	30th Symposium on Phase Change Oriented Science 2018 (PCOS2018)
4. 発表年	2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----