

令和 6 年 4 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20474

研究課題名（和文）窒化物の高速相変化現象とそのメモリデバイスへの展開

研究課題名（英文）Phase change behavior of a nitride material and its application in PCRAM device

研究代表者

双逸（SHUANG, YI）

東北大学・材料科学高等研究所・助教

研究者番号：10962144

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：従来のGe-Sb-Te(GST)のアモルファス/結晶相変化の場合、アモルファス相の熱安定性が低く、材料を融解するために大きなエネルギーが必要であるが、本研究で提案したCrNはアモルファス相を介さず、超省エネルギー動作を可能とするPCRAMの実現が大いに期待される。本研究では、CrNの相変化挙動を調査し、CrN素子を作成し、評価している。測定結果によれば、CrN相変化素子は、10ns程速い動作速度と一桁の消費エネルギーの低減を達成している。また、メモリ素子のドリフトが小さく、書き換え繰り返し性能が優れている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の新しい窒化物系の相変化材料を探究することで、従来のカルコゲナイド系相変化材料の枠を拡大することが可能になる。本研究の達成により、電子デバイスへの飛躍的な高性能化や、次世代高速大容量不揮発性メモリを要する人工知能分野への応用も大いに期待される。

研究成果の概要（英文）：In the case of the conventional Ge-Sb-Te (GST) amorphous/crystalline phase transition, the low thermal stability of the amorphous phase requires a significant amount of energy to melt the material. However, in this study, CrN proposed can achieve ultra-low energy operation without going through the amorphous phase, and the realization of PCRAM with greatly reduced energy consumption is highly anticipated. In this study, we investigated the phase transition behavior of CrN, fabricated CrN devices, and evaluated them. Measurement results show that CrN phase change devices achieve operating speeds approximately 10 ns faster and a reduction in energy consumption by an order of magnitude compared with GST. Additionally, the drift of memory devices is small, and the rewriting performance is excellent.

研究分野：半導体デバイス材料

キーワード：相変化材料 相変化メモリ 窒化物 不揮発性メモリ アモルファス相 結晶相

### 1. 研究開始当初の背景

AI, IoT, beyond 5G の発展により、ネットワークを流通するデータトラフィック量は飛躍的に増加しており、それを支える不揮発性メモリ(NVM)の高速化や大容量化が強く望まれている。現在主流の NVM:フラッシュメモリが微細化の限界を迎えている中、より大幅に高速化かつ省エネ化が可能な次世代 NVM:PCRAM が注目されている。図1に PCRAM の構造と原理を示す。その原理は単純であり、相変化材料(PCM)の金属的結晶相(セット)と半導体的アモルファス相(リセット)の電気特性の違いを利用してデータ記録する。通常、結晶は低抵抗を有し、アモルファスは高抵抗を有するが、その相変化は電気パルスによるジュール加熱を用いて行う。現在、Ge-Sb-Te 化合物(GST)が PCM として実用材に使われており、Intel/Micron 社が PCRAM

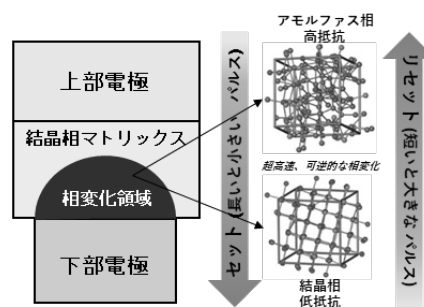


図 1. PCRAM 素子構造

を原理とした SSD を製品化し、従来 SSD よりも高速動作かつ長期耐久性を実現している。GST は結晶化速度が速く、繰り返し書換え特性に優れるが、結晶化温度  $T_c$  ( $\sim 160^\circ\text{C}$ ) が低く耐熱性に乏しいため、①自動車分野など高温環境下で使用できない、②メモリ素子アレイ構造が更に微細化するとメモリ素子間の熱クロストークが顕在化する、③PCRAM 製造において既存のはんだ付けプロセス( $245^\circ\text{C}$ 以上の高温プロセス)を利用できない、といったように耐熱性に課題を残している。また、アモルファス化のため材料を融解しなければならず、大きなジュール熱エネルギーが必要であり、動作エネルギーがどうしても高くなってしまいうという本質的な課題を持つ。更には、GST は三元系化合物であるため、その組成を正確に制御する必要があり、実用製造プロセスの面で懸念があることに加えて、含まれるTe元素は必ずしも環境に優しいものではない。それ故、究極的には、アモルファス相を介さず、かつシンプルな組成であり、環境にも優しい相変化型グリーンメモリ材料の創成が期待されている。

### 2. 研究の目的

以上の課題の根本的な解決に向け、本研究では世界に先駆けて、アモルファス相を介さずに大きな電気抵抗変化を示す相変化窒化物:CrNを提案し、全く新しいタイプの「相変化窒化物メモリ」の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究ではその創成に向け、以下の三つの点から明らかにする計画である。

- (1) CrN 相変化挙動:放射光を用いた X 線吸収微細構造などを通して、化学結合・電子状態変化を調査し、その相変化メカニズムを明らかにする。
- (2) CrN 素子の特性:実際の PCRAM セル構造と近いマッシュルーム型デバイスを開発して、CrN メモリ素子の動作性能を明らかにする。図2はマッシュルーム型デバイスセルの構成図であり、一辺の長さ(d)が  $34\sim 45\text{ nm}$  の正方形の W プラグ(ヒーター電極)が使われている。さらに、実用化された GST の性能との比較を行った。
- (3) 相変化窒化物群の創成:以上の知見を基に、添加元素や他の窒化物についても調査を行う。

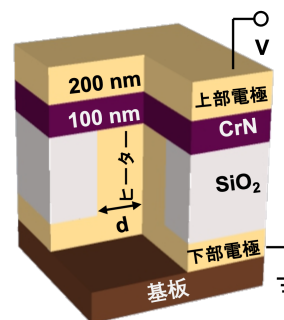


図 2. 本研究のマッシュルーム型デバイス構造

### 4. 研究成果

- (1) 成膜ままの Cubic CrN 薄膜の局所的な化学状態を解明するため、Cr の K 端で広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS BL01B1@SPRing-8) 測定を行った。その結果を図 3(a,b)に示す。FEFF パラメータにより解析して得られた配位数と原子間距離を図 3(c)にまとめた。NaCl 構造の場合、理想的な格子だと Cr が 6 個の N 原子と 12 個の Cr 原子と最近接になるが、本解析によれば Cr-Cr の配位数 (=8.80) は理論値の 12 から大きく外れている。つまり、Cr 欠乏の存在が示唆された。そして、CrN メモリに電流をかけると、Cr 空孔付近に束縛されていない N イオンを熱による拡散してから、N リーチな六方晶  $\text{CrN}_2$  相が形成しやすいことが分かった。

(2) 図4(a)にはマッシュルーム型 CrN メモリデバイスの R-V 特性が示されている。ヒーターサイズが 34nm の CrN メモリデバイスにおいては、デバイスの下部電極 (BE) に電圧パルスを印加すると、デバイス抵抗が 1.2 V 電圧パルスで約  $10^8 \Omega$  の高抵抗になり、次に 1.5 V でより大きい電圧で低抵抗に可逆的に戻った。より大きなヒーターサイズのデバイスも同様の R-V 特性を示し、非揮発性および可逆的な抵抗変化挙動を示している。その中で、最高の HRS 抵抗は約  $10^9 \Omega$  であり、抵抗比は  $10^6$  大きい程を得られた。さらに、CrN デバイスのスイッチング操作におけるジュール熱エネルギーは、従来の PCM GST との比較を行った。ヒーターサイズが 37 nm の場合、エネルギーは 47 pJ であり、GST デバイスと同じ構造のものよりも一桁低い (385 pJ) ことが示された。動作エネルギーが GST デバイスよりも大幅に低減できるのは、CrN 層内の融解が必要なく、かつ小さい相変化領域に起因している可能性がある。また、CrN デバイスにおける書き換えの繰り返す性能 (耐久性) も調査した (図 4(b))。図4(a)に CrN デバイスは同じ極性電圧パルスで抵抗スイッチングを示しているが、リセットとセットの電圧パルスのウィンドウが狭い (0.2 V ほど) ため、一定の電圧パルス幅で繰り返しスイッチングすることが困難である。たとえば、少し高い電圧を印加すると、リセット電圧を超えてセットプロセスが誘起される可能性があるため、高抵抗化を正確に達成することが難しい。そこで、CrN デバイスの耐久性を調べるために、負の電気パルスを利用して (バイポーラ) セットプロセスの熱効率を意図的に下げ、リセット/セットスイッチングに印加するパルス電圧のウィンドウを大きくすることを可能にした。図 4(b) に示すように、ヒーターサイズ 45 nm の CrN デバイスは、バイポーラスイッチングを示すことを確認できた。1.4 V の正電圧パルスでリセット状態に約  $10^3$  のメモリセルを高抵抗状態へスイッチングし始め、-0.8 V の負電圧パルスで印加することでデバイスは低抵抗に戻った。その後、同じ電圧パルス幅で、CrN は  $10^3$  サイクルを超えた周期的スイッチングが実現できた。本研究は、マッシュルーム型の CrN メモリデバイスの製造に成功し、そのデバイスが大きな ON/OFF 比 (最大  $10^6$ )、高速なスイッチング速度 (30ns)、低い動作エネルギー (47pJ)、および優れた書き換え繰り返し性能を実証できた。

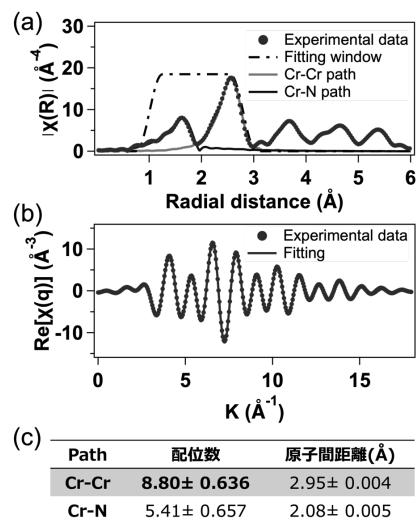


図 3 (a)p 型 CrN 薄膜のフーリエ変換 EXAFS データ;(b) バックフーリエ変換した EXAFS スペクトル;(c) フィットした構造パラメータ

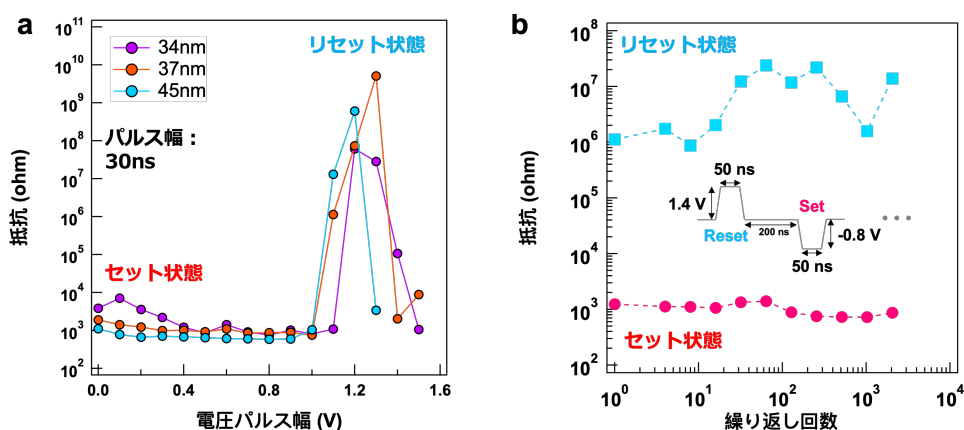


図 4. (a)CrN メモリ素子の R-V 特性;(b)CrN メモリ素子の書き換えの繰り返し特性

(3) CrN 相変化挙動とメモリ動作に関して、他の窒化物への拡張も検討している。最初の試みは CrN 構造に類似する MoN と VN 窒化物である。まだ成膜段階ではあるが、MoN と VN の成膜後も、CrN と同様の結晶構造が確認された。また、薄膜の電気特性も調査し、低抵抗状態の半導体特性を示すことができた。今後は、MoN と VN のデバイスを製作し、その動作性能を評価し、本研究の CrN 相変化材料のさらなる性能向上を図る。さらに、以上のデバイス作製方法と評価プログラムは、本研究期間中に創出した二次元層状物質: NbTe<sub>4</sub> にも応用され、優れたデバイス性能が確認された。これに関しては、学会や論文で発表した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shuang Yi, Ando Daisuke, Song Yunheub, Sutou Yuji	4. 巻 124
2. 論文標題 Direct observation of phase-change volume in contact resistance change memory using N-doped Cr <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> phase-change material	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 061907,1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0190632	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 Shuang Yi, Chen Qian, Kim Mihyeon, Wang Yinli, Saito Yuta, Hatayama Shogo, Fons Paul, Ando Daisuke, Kubo Momoji, Sutou Yuji	4. 巻 35
2. 論文標題 NbTe <sub>4</sub> Phase Change Material: Breaking the Phase Change Temperature Balance in 2D Van der Waals Transition Metal Binary Chalcogenide	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2303646,1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.202303646	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yi Shuang and Yuji Sutou
2. 発表標題 P-N conversion of CrN films by oxygen incorporation and their thermoelectric properties
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yi Shuang and Yuji Sutou
2. 発表標題 酸素ドーパントによるCrN薄膜のP-N変換
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季(第172回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yi Shuang, Shunsuke Mori, Takuya Yamamoto, Shogo, Hatayama, Yun-Heub Song, Jin-Pyo Hong, Daisuke Ando, Yuji Sutou
2. 発表標題 Phase-change Chromium Nitride
3. 学会等名 E/PCOS2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 抵抗変化材料、スイッチ素子用材料、スイッチ層、スイッチ素子及び記憶装置	発明者 須藤 祐司、SHU ANG YI	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、113111134	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関