

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360003

研究課題名(和文)相変化材料のナノ秒領域における高速結晶化温度特性の解明と多値記録への応用

研究課題名(英文)Fast crystallization temperature of phase change materials in nano-second range and its application of multi-levels recording

研究代表者

保坂 純男 (Hosaka, Sumio)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：10334129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は不揮発メモリに使用する相変化材料についてナノ秒領域での結晶化温度特性について調べた。実験では階段パルスを用いて相変化材料を溶融、結晶化することをナノ秒領域で計測した。計算では、相変化材料内の温度をナノ秒領域で予測した。実験の結晶化率と計算の温度分布からナノ秒領域における結晶化温度特性を得た。試料はGe₂Sb₂Te₅とGeTeを用いた。前者では、100%結晶化率には約300nsが必要で、結晶化温度は、100nsで約320であった。一方、後者では100%結晶化率に40ns、結晶化温度は、40nsで約180であった。GeTeの原子が動き易いことが分かり、本研究手法を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：Nano-second dynamic crystallization temperature of phase change material, Ge₂Sb₂Te₅ and GeTe were investigated using experiments with step-wise pulse and FEM simulations. After melting, crystallization of the materials were measured with resistance to obtain the crystallization yields from the change. The crystallization temperatures were estimated by associating these data. While the pulse width of 300ns was required for complete crystallization of Ge₂Sb₂Te₅, 40 ns was for the complete crystallization of GeTe. Furthermore, while the crystallization temperature of Ge₂Sb₂Te₅ of about 320 C was estimated at 100ns-pulse width, the temperature of GeTe of about 180 C was estimated at 40 ns. The temperatures increased as the pulse widths were short. It is clear that GeTe has fast mobile atoms from amorphous to crystal state compared with Ge₂Sb₂Te₅ We can estimate crystallization temperature in a range of nano second using this method.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：相変化メモリ 結晶化 結晶化温度 階段パルス 結晶化温度時間特性 電流加熱シミュレーション
多値記録

1. 研究開始当初の背景

相変化メモリ PRAM は 2009 年 9 月よりサムソン電子が携帯電話のメモリとして量産化を始め、デバイスへの本格的応用が始まった。また、ST マイクロンは 4 GbPRAM の素子試作結果を 2010 年の春、学会発表した。一方、国内においても、新しい動きが出てきた。産学連携プロジェクトである。国内大手半導体メーカーあるいはその親会社と産総研が中心となり、昨年度から、PRAM の研究開発を始めた。

相変化メモリの原理はパルス印加の加熱によりアモルファス相と結晶相を可逆的に相変化し、その時の抵抗変化を利用するものである。PRAM を各種不揮発性メモリと比較すると、PRAM が縮小化の容易さ、多値記録などに優れた特徴を持つ。

本研究グループは、これまでに、相変化材料の基礎特性に加え、ラテラル型相変化メモリの相変化特性と低消費電力化、多値記録方式を研究してきた。これらは、新規性、オリジナリティのあるものとして提案し、特許、研究論文として公表した。学会活動では、2008 年、MRS2008 Spring meeting(サンフランシスコ)、2010 年 EPCOS 国際会議(ミラノ)で招待講演を行った。国内でも、2008 年 12 月には、相変化記録国際会議 (PCOS2008) にて招待講演を行った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、相変化メモリ (PRAM) の基本特性である高速相変化メカニズムの解明を目指し、ナノ秒領域の相変化、即ち、高速結晶化過程の解明を行う。本研究の詳細な目標は、階段パルスを用いた実験による抵抗変化の測定とシミュレーションによるナノ秒領域およびナノメートル領域の結晶化温度の解明、各種カルコゲナイド材料の結晶化におけるナノ秒領域における時間温度過渡特性の予測、上記の研究においてナノ秒階段パルスを用いた相変化抵抗計測法の確立、加熱時の相変化材料物性計測、ナノ秒階段パルスを用いた加熱シミュレーション基本技術の確立、ナノメートル相変化領域制御可能な素子構造、加熱構造と多値記録の提案である。

3. 研究の方法

本研究は主に次の二つの研究課題に分かれ

る。(1) ナノ秒領域での階段パルスを用いた実素子の相変化の基礎特性の測定、(2) 実素子に近いモデルを用いてナノ秒領域の相変化膜内での温度分布と結晶化温度の予測である。

3.1 試作相変化素子

相変化材料を検討するため、実素子を試作して、研究を進めた。独自のラテラル型素子をベースに電極ギャップの段差を利用して電極/相変化材料/ヒータ構造の素子を作り、材料の検討を行った。Si 基板の上に SiO₂, SiN 薄膜を付け、この上に 1 μm 前後のギャップを持つ電極 (TiN) を形成、そのギャップの上に、研究対象の相変化膜をスパッタし、さらに、ヒータ層 (TiSi) キャップ層 (ZnS-SiO₂) を付け、測定素子を作成した(図 1)。研究に

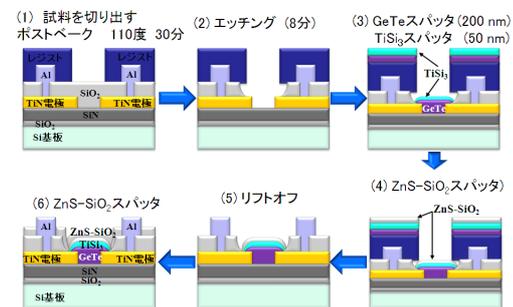


図 1 相変化抵抗素子作製手順(断面図)

用いた材料は、Ge₂Sb₂Te₅ と GeTe の 2 種類である。相変化材料およびヒータの膜厚は各々約 200nm、50nm である。これらの素子は、最初に、結晶化、アモルファス化のスイッチ特性を計測し、素子の選別と印加電圧値などを得る。その後、ラボビューシステムをベースとした階段パルス印加および抵抗計測を行った(図 2)。

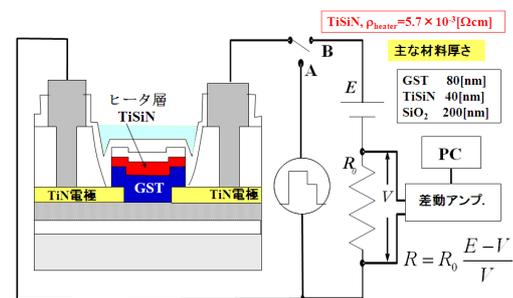


図 2 階段パルスによる相変化実験

3.2 シミュレーションによる相変化層内温度分布の予測

シミュレーションには、COMSOLマルチフィジックスプログラムを用いた。素子モデルを図3に示す。上述した構造を計算モデルと

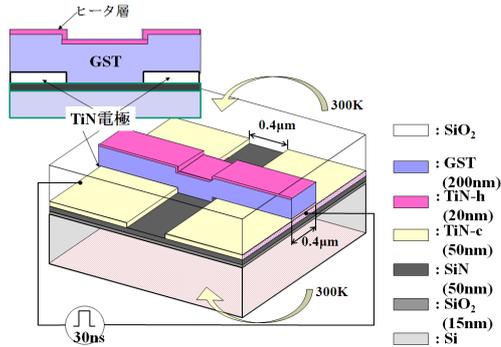


図3 有限要素法による電流加熱温度計算シミュレーションモデル

した。電極間に階段パルスを用いて、相変換材料を最初に溶解し、その後、僅かの電流を印加して結晶化する2段階加熱プロセスを採用した。この計算での重要なポイントは素子を構成している材料の物理量をできるだけ、正確なものを与えることである。本研究で用いた物理量を表1に示す。

相変化膜内の温度分布は一様でなく、電極・ヒータ間で分布している。熱拡散が電極やヒータで大きく、膜中心部が最大温度となり、第2パルス印加時間により結晶化がおこなわれる。図4は階段パルスとその第2パルス終了直後の温度分布(計算)を示す。

表1 シミュレーションに用いた材料特性

材料	密度 ρ [kg/m ³]	熱容量 C_p [J/kg K]	熱伝導率 k [W/m K]	抵抗率 ρ_r [$\Omega \cdot m$]
C-GST	6200	202	0.46	5×10^{-3}
A-GST	6200	202	0.46	2.8
TiSi ₃	4043	800	20	5.7×10^{-5}
TiN	5240	784	22	2×10^{-7}
SiN	3180	600	25	1×10^{-14}
SiO ₂	2330	1330	1.4	1×10^{-14}
C-GeTe	6060	184.2195	0.20574	3.75×10^{-3}
A-GeTe	5600	179.6135	0.20574	0.825

4. 実験および計算結果

4.1 相変化実験

(1) Ge₂Sb₂Te₅ 相変化材料の場合

階段パルスの第1パルス 11V(20ns)、第2パルス 4Vとして、第2パルス印加時間を0から500nsに徐々に変えて行き、抵抗値の変化を計測した。この結果を図5に示す。図は、

第2パルスの印加時間を長くしていくと、抵抗値を徐々に小さくすることができた。これは、第2パルス印加時間を長くすると、相変化材料内の温度が徐々に低下しながらもある程度の温度に保たれ、結晶化領域が拡大する。また、シミュレーションの結果は図4に示した。第2パルスの印加時間を長くすると、最大の加熱領域が電極とヒータ間の相変化層中心部に電極あるいはヒータ層に沿った形で起きる。これより、結晶化は電極・ヒータ間中心から両部分に向かって進むことが想像され、抵抗 R は、結晶化領域の厚さを l_c およびアモルファス領域の厚さを l_a とすると次のように表すことができる。

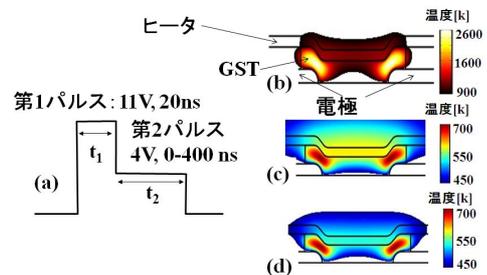


図4 シミュレーションで使用した階段パルスと温度分布(材料: Ge₂Sb₂Te₅)、(a)パルス形状、(b)第1パルスみの場合、(c)第2パルス50ns後、(d)300ns後の温度分布(計算)。

$$R = \rho_c \frac{l_c}{S} + \rho_a \frac{l_a}{S} \quad (1)$$

ただし、 ρ_c, ρ_a はそれぞれ結晶、アモルファス時の抵抗率、 S は有効電流経路の断面積である。この仮定を本結果に適用すると、結晶化およびアモルファス領域の厚さが推定できる。抵抗が最小になった時を、結晶化率100%とすると、図5に示す結晶化率変化を得た。これと、シミュレーションによる温度の変化とを対比し、結晶化温度を予測すると

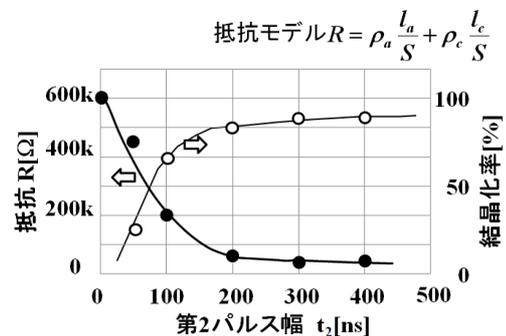


図5 第2パルス幅による抵抗および結晶化率変化(GSTの場合)

図 6 の温度分布と結晶化領域が得られ、さらに、第 2 パルス幅に対する結晶化温度が図 7 のように得られる。これより、少なくとも結晶化時間に 200ns 程度が必要であることが分かる。温度は結晶化時間が短いと、高くする必要があるのであることが分かる。

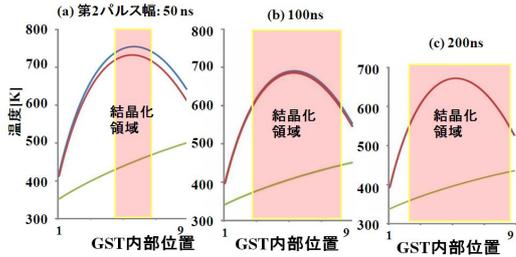


図 6 結晶化領域の算出結果(a) 第 2 パルス幅 50 ns, (b) 100 ns, (c) 200 ns.

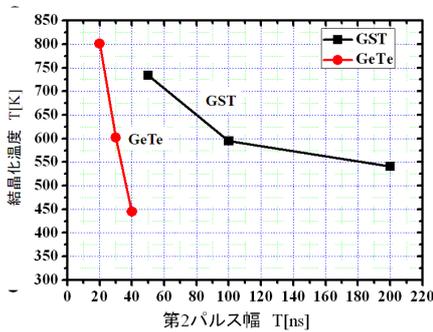


図 7 第 2 パルス幅に対する結晶化温度

(2) GeTe 相変化材料の場合

Ge₂Sb₂Te₅ の場合と同様に、試料を作成し、実験を行うと、図 8 に示すように第 2 パルス印加時間に対する抵抗および結晶化率を測定することができた。さらに、シミュレーションにより結晶化領域を予測すると図 9 を得る。これより、結晶化時間に対する結晶化温度を求めると図 7 を得る。

(3) 活性化エネルギー

結晶化過程を Ge 原子が Te あるいは Sb 原子のフレーム原子との相対位置がアモルファスサイトから結晶化サイトに移動して結晶化すると仮定すると、結晶化確率 P を活性化エネルギー E_c、温度 T、ボルツマン定数 k および格子振動数 ν を用いて次のように与えられる。

$$P \sim \nu \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad (2)$$

式(2)は、1 個の Ge 原子が結晶化サイトに移行するための平均時間を示している。従って、第 2 パルス時間が設定されているので、結晶化温度から活性化エネルギーが算出できる。(1) と (2) のデータより、図 10 が得られる。これから、活性化エネルギーは GeTe の

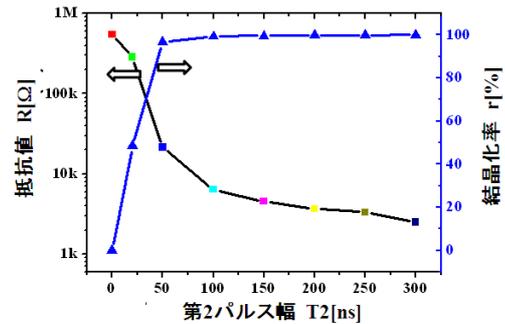


図 8 第 2 パルス幅による抵抗値と結晶化率の変化

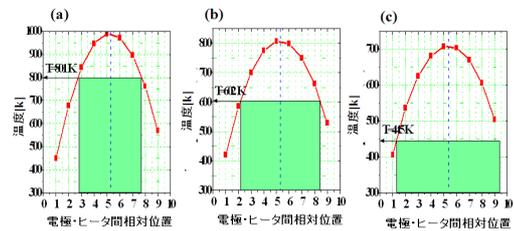


図 9 結晶化率と GeTe 内温度分布から推測した結晶化領域(グリーン部分)、(a)第 2 パルス幅 20ns,(b)30ns,(c)40ns.

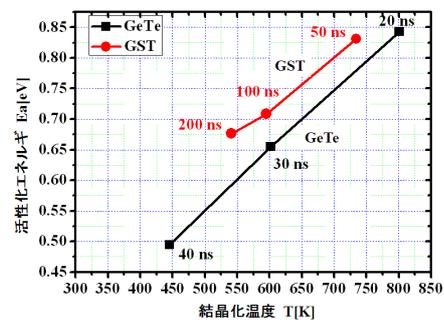


図 10 結晶化温度に対する相変化材料の活性化エネルギー

方が、基板温度 200 の場合、0.13eV 小さいことが分かる。このことより GeTe の方が高速スイッチングに適した材料であることが言える。

以上まとめると、階段パルスを用いて、相変化材料を溶解し、結晶化させる手法を用いて、ナノ秒領域の結晶化温度および結晶化率について実験及びシミュレーションを行った。その結果、以下のことが分かった。

(1) Ge₂Sb₂Te₅ の相変化材料の場合

結晶化する温度がナノ秒領域、20ns では約 470、100ns では約 330、200ns では、約 280 の温度が必要である。

100%結晶化するには 300ns が必要で、その時の温度は 220 が必要である。

活性化エネルギーは、200 で 0.65eV である。

高速応答には適しない材料であることが分かった。

(2) GeTe 相変化材料の場合

ナノ秒領域での結晶化温度は、20ns で約 530、30ns で約 320、40ns で約 180 の温度が必要である。

100%結晶化するには 40ns が必要で、その時の温度は 180 が必要である。

活性化エネルギーは、200 で 0.52eV である。

高速応答に適した材料であることが分かった。

上述のように、当初提案した階段パルスを用いた実験と加熱シミュレーションによりナノ秒領域の結晶化温度を予測でき、相変化材料の高速応答に対する要素技術が確立できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

R. Alip, Z. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka “Controlled crystallization process of phase-change memory device by a separate heater structure”, *Key Engineering Materials*, 596, 107-110 (2014). DOI: 10.1504/IJNT.2014.060556 (査読有)

Y. Yin, S. Hosaka “Ultra-multilevel-storage phase change memory” *Advanced Materials Research*, 936, 599-602 (2014). DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.936.599(査読有)

Y. Yin, T. Itagawa, and S. Hosaka, “Electron beam lithography for fabrication of nano phase-change memory” *Applied Mechanics and Materials*, 481, 30-35 (2014). DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.481.30(査読有)

Y. Yin, and S. Hosaka, “TiSiN films by reactive RF magnetron co-sputtering for ultra-low-current phase-change memory”

Applied Mechanics and Materials, 392, 702-706 (2014). DOI:

10.4028/www.scientific.net/AMM.392.702(査読有)

R. Alip, Z. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka “Controlled crystallization process of phase-change memory device by a separate heater structure” *Key Engineering Materials*, 596, 107-110 (2014). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.596.107 (査読有)

M. Kuwahara, H. Uratsuji, M. Abe, H. Sone, S. Hosaka, “Sb-Te alloy nanostructures produced on a graphite surface by a simple annealing process” *Appl. Surf. Sci.*, 346, 366-371 (2015). DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.03.199 (査読有)

〔学会発表〕(計 11 件)

Y. Yin, and S. Hosaka

“Ge₁Sb₂Te₄-based N-doped Chalcogenide for Application to Multi-Level-Storage Phase-Change Memory” 1st International Symposium of Gunma University Medical Innovation (GUMI) and 6th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Kiryu, Gunma, Japan (Dec. 2014).

Y. Yin, and S. Hosaka, “Low-Reset-Current Ring-Confined-Chalcogenide Phase-Change Memory” 1st International Symposium of Gunma University Medical Innovation (GUMI) and 6th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Kiryu, Gunma, Japan (Dec. 2014).

Y. Yin, and S. Hosaka, “N-doped GeTe Chalcogenide Film for High-Performance Nonvolatile Phase-Change Memory” 1st International Symposium of Gunma University Medical Innovation (GUMI) and 6th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Kiryu, Gunma, Japan (Dec. 2014).

Y. Yin, S. Iwashita, and S. Hosaka, “Ge₁Sb₄Te₇ Ultra-Multi-Level Phase-Change Memory” 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2014), Hakata, Fukuoka, Japan (Nov. 2014).

Y. Yin, and S. Hosaka, “Characterization of N-Doped GeTe Films and Their Applications to High-Performance Nano Phase-Change Memory” 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2014), Hakata, Fukuoka, Japan (Nov. 2014).

Y. Yin, and S. Hosaka, “Ultra- small Volume-Change Chalcogenide for Performance Improvement of Phase-Change

Memory” 2014 IEEE 12th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT-2014), Guilin, China (Oct. 2014).

Y. Yin, S. Iwashita, and S. Hosaka, “Ultramultiple-level storage in Ge1Sb4Te7-based phase-change memory” the 40th International Micro & Nano Engineering Conference (MNE 2014), Lausanne, Switzerland (Sep. 2014).

Y. Yin, S. Iwashita, and S. Hosaka, “Multilevel Storage and its Cycling in Ge1Sb4Te7 Phase-Change Memory” The International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2014), Tsukuba, Ibaraki, Japan (Sep. 2014).

Y. Yin, and S. Hosaka, “Modification of GeTe Chalcogenide by N-doping for High-Performance Nonvolatile Phase Change Memory” 3rd International Conference on Advanced Materials and Practical Nanotechnology (3rd ICAMPN), Jakarta, Indonesia (Aug. 2014).

Y. Yin, and S. Hosaka, “Ultra-Multilevel-Storage Phase-Change Memory” 2014 International Conference on Materials Science and Engineering Technology (MSET 2014), Shanghai, China (June 2014).

Y. Yin, and S. Hosaka, “N-doped GeTe for High-Performance Phase-Change Memory” the 23rd Australian Conference on

Microscopy and Microanalysis (ACMM23) and the International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN 2014), Adelaide, Australia (Feb. 2014).

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.ps.eng.gunma-u.ac.jp/~hosaka-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

保坂 純男 (HOSAKA SUMIO)
群馬大学・理工学研究院・教授
研究者番号: 10334129

(2) 研究分担者

桑原 正史 (KUWABARA MASASHI)
国立研究開発法人産業技術総合研究所
電子光技術研究部門 メゾ構造
制御グループ・研究員
研究者番号: 60356954

(3) 連携研究者 なし