

平成 27 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630289

研究課題名(和文)優先酸化を利用した極小結晶相電流パス自己形成による相変化メモリのデータ書換高速化

研究課題名(英文)Fast phase change speed induced by surface oxidation of phase change material

研究代表者

須藤 祐司(Sutou, Yuji)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80375196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：不揮発性メモリとして、アモルファス/結晶変化を利用した相変化メモリ(PCRAM)が注目されている。現在、PCRAM材料として、GeSbTe材料が実用化されているが、結晶化温度(T_c)が低くデータ保持性能に劣る。一方、高 T_c 材料を用いればデータ保持性能は向上するが、データ書換速度の遅延を生む。それ故、高い T_c を維持しつつ、結晶化速度を速める必要がある。

本研究では、相変化材料の表面・界面制御による相変化速度向上を試みた。その結果、GeTe-Si薄膜の表面酸化により、表面からの不均一核生成によって結晶化が進行する事が分かった。また、その不均一核生成により結晶化速度が速くなる事が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Phase change random access memory (PCRAM) has attracted much attention as a new class of non-volatile memory because of its low production cost and high scalability. Now, Ge-Sb-Te material is used for PCRAM because of its fast phase change speed and good repeatability. However, the Ge-Sb-Te shows low crystallization temperature (T_c) and consequently insufficient high temperature data retention. Meanwhile, a material with a high T_c shows a slow phase change speed. Therefore, an idea to realize a material with high T_c and fast crystallization speed is desired. In this study, we investigated the effect of preferential surface oxidation on crystallization speed in GeTe-Si phase change material. It was found that the crystallization starting time of the surface-oxidized film by O₂ plasma-treatment was about 20% faster than that of a non-oxidized film. This fast crystal nucleation was suggested to be due to the formation of inhomogeneous nucleation sites at the film surface.

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 表面酸化 不均一核生成 結晶化

1. 研究開始当初の背景

現在、次世代不揮発性メモリの開発が世界的に進められている。中でもPCRAMは、MRAM等の他メモリに比しメモリセル構造が単純なため製造コスト・集積度の面で有利であり、最近ついに携帯電話用へ量産が始まっている。PCRAMは、相変化材料(PCM)を電気パルスによるジュール加熱によりアモルファス化(高抵抗)してリセット、また結晶化(低抵抗)してセットとして情報記録する。不揮発性メモリには、データ保持性(耐熱性)、高速書換、長期書換が不可欠である。現在、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)化合物がPCRAMに使われている。GSTは速い結晶化速度(数十 ns)を持つため高速書換を実現する。しかし、GSTの結晶化温度(T_c)は約150と低く耐熱性に劣る。それ故、新たなPCMとして、Ge-TeやGe-Sb等が提案されている。それら材料は高い T_c を持ち耐熱性に優れる。しかし、PCRAMではジュール熱により相変化させるため、同じ書換出力の場合、 T_c が高いほど結晶化に時間がかかる。つまり、PCRAMでは耐熱性と書換速度はトレードオフの関係にある。それ故、現在では、専らメモリセル構造微細化や電極接触面積微細化を用いた相変化領域の極小化による高速化が検討されているが、それらはフォトリソグラフの限界に依存してしまう。

これまで研究代表者は、新規PCMとしてGe-Te系材料を研究してきた。その中で、高 T_c (230以上)を持つ $(\text{GeTe})_{1-x}\text{Si}_x$ 材料において、室温で3ヶ月程度放置した薄膜が、表面から優先的に結晶化する事に気付いた。そこで、 O_2 プラズマ処理による積極的な表面酸化を施した所、同様の優先結晶相成長が見られ、Siの表面優先酸化により表面からの不均一核生成が促進される事を見出した。この事は、優先酸化層を用いて結晶相成長方向を制御できる事を示唆する。結晶成長方向を制御できれば、データ書換え時の電流パスを意図的に形成し、書き換え電力を低減できる可能性がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、優先酸化を用いた相変化材料の表面・界面組織制御による極小結晶相電流パス自己形成に挑戦し、優先酸化が結晶化挙動に及ぼす材料学的因子を解明するとともに、相変化メモリ高速データ書き換えの新手法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、GeTe-Si薄膜を、RFスパッタリング装置を用いて成膜した。二端子法を用いた電気抵抗の温度依存性測定から、結晶化温度に及ぼすSi濃度の影響について調査した。X線回折を用いて、得られた薄膜の結晶構造を同定した。酸素プラズマ処理等を用いて得られた薄膜の表面酸化を試み、X線光電子分光法(XPS)や透過電子顕微鏡(TEM)を用い、その優先酸化層を評価した。また、結晶組織観察や

二次イオン質量分析(SIMS)結果から、優先酸化層を有する薄膜の相変化挙動および電気抵抗変化の要因を調査した。また、レーザーパルス照射装置を用い、優先酸化層を有する薄膜の相変化速度を調査した。

4. 研究成果

(1) GeTeの結晶化温度に及ぼすSi濃度の影響
 これまでの研究で、GeTeへのSi添加により結晶化温度 T_c が上昇する事が分かっていた。X線回折の結果、10at.%Si程度までGeTeに固溶する事が分かった。それ以上の濃度のSi添加により、GeTe相中へSi相が析出する事が分かった。また、Si濃度の増加に伴い T_c が上昇するが、Si濃度が高くなるほど T_c の上昇の度合いが大きくなる事が分かった。XPS分析の結果、低Si濃度ではSi-Te結合が、高Si濃度ではそれに加えてSi-Si結合が形成され T_c 上昇に寄与している事が示唆された。更に、示差走査熱量計(DSC)を用いた非等温測定によるOzawa法を用いてアモルファス相の熱的安定性を評価した。その結果、特に、Si濃度を7at.%程度以上添加する事により125、10年間のデータ保持性能が期待できる事が分かった。

(2) 優先酸化層の形成手法の確立

GeTe-Si薄膜において、室温にて3ヶ月程度放置すると結晶化に伴う電気抵抗変化が二段階で進行する事が分かった。このような結晶化過程の変化は、表面酸化に起因すると考えられる。実際、XPS分析の結果、3ヶ月間放置した薄膜の表面には、数nm程度のSi酸化物が形成されていることが分かった。その知見を基に、酸素プラズマ処理による表面優先酸化を試みた。その結果、図1に示すように、1分~10分程度の短時間での酸素プラズマ処理においても、表面にSi酸化物を優先的に形成できることが分かった。また、それら試料についても、3カ月間放置した薄膜と同様に、二段階の電気抵抗変化が生じることが分かった。

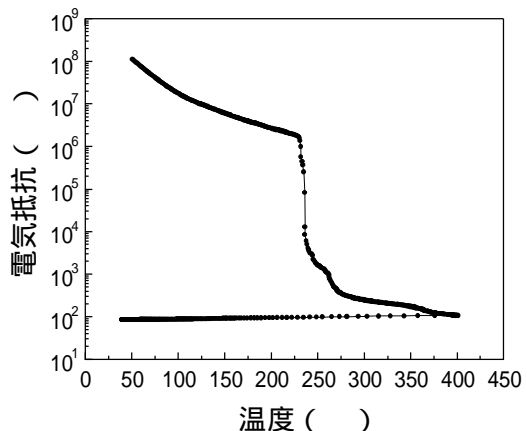


図1 酸素プラズマ処理したGeTe-6.9Si薄膜において得られた電気抵抗の温度依存性。

(3)優先酸化層の形成手法の確立

優先酸化層を有する GeTe-Si 薄膜は、結晶化に伴い二段階の電気抵抗変化を呈する。TEM 観察により、図 2 に示すように、一段階目の電気抵抗変化では、表面のみから結晶が不均一核生成をしていることが分かった。一方、二段階目の抵抗変化では、試料内部で結晶が均一核生成していることが明らかとなった。上述したように、 T_c に及ぼす Si 濃度の影響を調査した結果、Si 濃度の増加に伴い T_c が上昇することが分かった。即ち、Si が優先表面酸化された薄膜では、極表面の Si 濃度が低下し T_c が僅かに低下するために二段階の電気抵抗変化が生じたと結論できる。実際、SIMS 分析の結果、優先 SiO_2 酸化層の直下では、Si 濃度が低い領域が形成されていることが分かった。従って、表面酸化層形成による GeTe-Si 薄膜極表面での Si 濃度勾配が、不均一核生成を引き起こしていると考えられる。

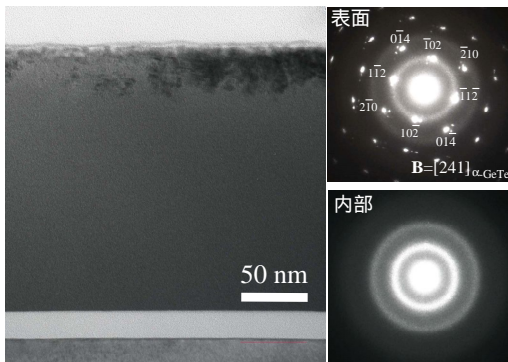


図 2 酸素プラズマ処理した GeTe-6.9Si 薄膜において得られた一段階目の電気抵抗変化後の TEM 明視野像。ここで、上部の電子回折パターンは薄膜表面から、下部の電子回折パターンは薄膜内部から得られた。

また、このような表面優先酸化は、Cu-Ge-Te 薄膜においても観察された。Cu-Ge-Te 薄膜では、各元素の酸化物形成自由エネルギーの差から Ge 酸化物が形成され、薄膜の相変換挙動に影響を与えることが分かった。

(4)結晶化速度に及ぼす Si 濃度および表面酸化の影響

レーザー照射による ns オーダーの加熱実験により、結晶化速度を評価した。ここで、本実験では 830nm の波長を用いた。また、結晶化速度は、相変化による反射率の変化が生じた時の最少のパルス幅と定義した。結果を図 3 に示す。結晶化速度(即ち、結晶化が開始する時間)は、Si 濃度の増加に伴い遅延した。この結晶化速度の遅延は、Si 濃度増加に伴う T_c の上昇に起因する。同様の実験を、酸素プラズマ処理を施した GeTe-Si 薄膜についても行った。結果を図 4 に示す。図 4 は、結晶化開始時間に及ぼすレーザー出力依存性を示している。図より、酸素プラズマ表面

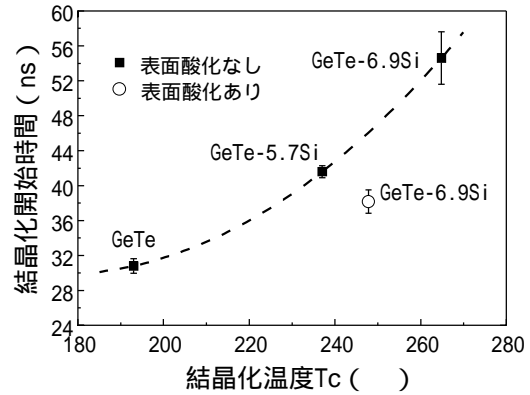


図 3 GeTe-Si 薄膜の結晶化開始時間に及ぼす Si 濃度および優先酸化層の影響。ここで、本プロットでは、レーザー出力を 11mW に固定した場合を示している。

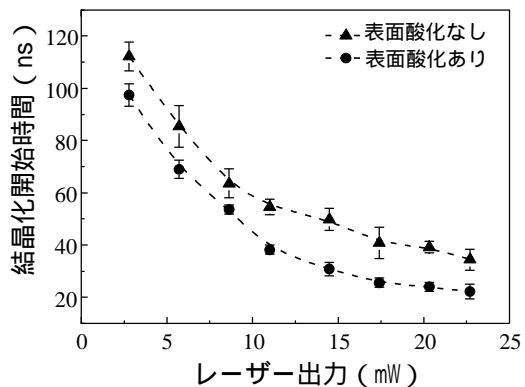


図 4 表面酸化なしおよび表面酸化ありの GeTe-6.9Si 薄膜において得られた結晶化開始時間のレーザー出力依存性。

処理を用いた表面 Si 優先酸化を行うことにより、いずれのレーザー出力においても、酸素プラズマ処理を施した薄膜の方が、結晶化開始時間が早い事が分かる。一方で、上述したように、表面酸化を施した薄膜の結晶化開始温度は低下する事が分かっている。それ故、その結晶化温度の低下により、結晶化開始時間が早くなったとの疑いが生じてしまう。それ故、図 3 に、表面酸化した薄膜のデータをプロットした。ここで、表面酸化した薄膜の結晶化温度には第一結晶化温度を用いた。図 3 より明らかなように、同じ T_c を有する薄膜(表面酸化無)よりも、酸素プラズマ処理した薄膜の方が結晶化開始時間が早くなっていることが分かる。また図より、表面優先酸化処理を行うことにより、約 20%程度、結晶化開始時間が早くなることが分かった。この結果は、表面酸化による不均一核生成が、データ書き換え速度の向上に有効であることを示す。

(5)相変化メモリへの適用検討

上述した酸素プラズマ処理による表面優先酸化手法は、平面型の相変化メモリセルへの適用が期待できる。一方で、メモリセ

ルの更なる微細化が検討されている中、微細化の観点からは、平面型(PCMの左右に電極を配置)よりも縦型メモリセル(PCMの上下に電極を配置)の方が現実的である。優先酸化による不均一核生成を、縦型メモリセルへ適用する事を考えた場合、下部電極上に酸化膜を形成した後、その上にGeTe-Si相変化層を形成し、その後の熱処理により下層の酸化膜とSi酸化物間の酸化物形成エネルギーの差を利用して、Si酸化物層を形成する必要がある。それ故、適切な酸化膜を選択する必要がある。酸化物形成エネルギーの観点から、本研究ではMn酸化物を選択した。Si酸化物はMn酸化物よりも安定であるため、SiがMn酸化物に接する場合、SiがMn酸化物中の酸素を奪いSi酸化物を形成すると考えられる。本研究では実際に、Mn酸化物上にGeTe-Si薄膜を成膜した積層薄膜を作製した。その結果、GeTe-Si/Mn酸化物積層膜に熱処理を施すことにより、その界面にSi酸化物が形成されることがTEM観察により確認された。この結果は、Mn酸化物を利用することで、本提案の不均一核生成による結晶化速度の高速化が縦型メモリセルでも可能であることを示唆する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Y. Sutou, Y. Saito, J. Koike, A study on phase change characteristics of (GeTe)_{1-x}Si_x films, Proceedings of PCOS2014, 査読無, 1, 2014, 53-56.

Y. Sutou, Y. Saito, J. Koike, Fast crystallization in Si-doped GeTe amorphous film by surface oxidation, Proceedings of EPCOS2014, 査読無, 1, 2014, 109-110.

JM. Lee, YH. Song, Y. Saito, Y. Sutou, J. Koike, Investigation of a selective switching device using a phase-change material for a 3-dimensional PCRAM array, Journal of the Korean Physical Society, 査読有, 62, 2013, 1258-1263. DOI:10.3938/jkps.62.1258

[学会発表](計 4 件)

Y. Sutou, Y. Saito, J. Koike, A study on phase change characteristics of (GeTe)_{1-x}Si_x films, PCOS2014, 2014年12月4日~5日, 浜松, 浜名湖口イヤルホテル

Y. Sutou, Y. Saito, J. Koike, Fast crystallization in Si-doped GeTe amorphous film by surface oxidation,

EPCOS2014, 2014年9月7日~9日, フランス, マルセイユ

Y. Sutou, Y. Saito, J. Koike, Phase transition characteristics of GeCu₂Te₃ film for PCRAM, ADMETA2013, 2013年10月8日~9日, 東京, 東京大学 一条ホール

須藤祐司, PCRAM用Ge-Te系薄膜の相変化挙動, 第138回結晶工学分科会研究会(招待講演), 2013年4月19日, 東京, 産総研臨海副都心センター別館

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: 多段相変化材料および多値記録相変化型メモリ素子

発明者: 須藤祐司, 小池淳一, 齊藤雄太

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-124774

出願年月日: 2014年6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 <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