

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20509

研究課題名(和文)相変化材料と酸化物の積層MIS接合を用いた大容量・低消費電力不揮発性メモリの実現

研究課題名(英文) Realizing of non-volatile memory with large capacity and low power consumption by metal-insulator-semiconductor junction composed by phase change material and oxide

研究代表者

畑山 祥吾 (Hatayama, Shogo)

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・産総研特別研究員

研究者番号：50910501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：相変化材料として広く普及しているGe-Sb-Te化合物(GST)を用いた不揮発性メモリでは、一般的に、セクタと呼ばれる非線形性を示す素子選択層(厚さ：数十nm)が別途必要となり、素子の高集積化を妨げる要因となっている。本研究では、絶縁酸化物の高い抵抗とトンネル電流を利用して、セクタフリーな素子構造の実現に成功した。当該構造では、僅か5nmの酸化物をGSTと電極の間に挿入したMIS接合の示す非線形性に素子選択の役割を担わせることが出来る。その結果、縦方向への素子サイズを劇的に短縮することが可能となったため、大容量メモリ実現の可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現代社会において電子デバイスは最重要インフラとして位置付けられ、デバイス内で情報の記憶を担う不揮発性メモリ(NVM)の高性能化は極めて重要である。GSTを用いたNVMは既存のフラッシュメモリよりも優れた点を有するものの、集積度の観点で劣っている。本研究成果は、GSTのベースNVMのボトルネックが、GSTと電極間に絶縁酸化物を挿入するという至ってシンプルな手段によって解消可能であることを示す成果である。当該成果は、NVMの将来的な高性能化に資するものであり、その社会的意義は高いと判断する。

研究成果の概要(英文)：Nonvolatile memory using Ge-Sb-Te compounds (GST), which are widely used as phase-change materials, generally requires a selector layer (thickness: several tens of nm) that exhibits nonlinearity, which is a factor that hinders high device integration. In this study, we succeeded in realizing a selector-free device structure by utilizing the high resistance nature of insulator oxides and tunneling current. In this structure, the nonlinearity of the MIS junction, in which only 5 nm of oxide is inserted between the GST and the electrode, can play the role of selector function. As a result, the device size in the vertical direction can be dramatically reduced, indicating the possibility of realizing high-capacity memory.

研究分野：半導体デバイス材料

キーワード：相変化材料 非線形性 不揮発性メモリ Ge-Sb-Te 金属-絶縁体-酸化物接合

1. 研究開始当初の背景

(1) 相変化材料 (PCM) は高抵抗なアモルファス相と低抵抗な結晶相を示し、二つの相の間には大きな抵抗差が生じる。PCM は電気的なパルスで生じるジュール熱によって、相変化を引き起こし、抵抗状態を可逆的に変化させることが出来るため、不揮発性メモリ (NVM) の記録層として使用されている。PCM ベースの NVM では素子選択を担うセレクトラ層と記録層とを組み合わせる必要があり、セレクトラ層の存在が高性能化を困難にする要因となっている。実用セレクトラには環境負荷の高い As や Se が含まれており、加えて素子の縦方向に数十 nm 程度の厚さを有するため更なる 3 次元集積が難しい。

(2) セレクトラの素子選択特性は、材料のバルク特性に由来した非線形な電流 (I)-電圧 (V) 特性によって実現されている。この非線形性は、低電圧域で高抵抗 (OFF) 状態を示し、閾値電圧 ( $V_{th}$ ) 以上で急激に電流が流れて低抵抗 (ON) 状態を示すという特徴を持つ。書換えや読取の対象となる素子に対応したセレクトラのみを ON にすることで所望の素子への電流印加が可能となる。一方で、素子選択には必ずしもバルクの利用する必要はなく、非線形 I-V 特性が得られれば界面特性に機能を担わせることも可能である。そこで、本研究では、金属-絶縁体-半導体 (MIS) 接合界面で得られる非線形特性に着目した。MIS 接合では、各材料のバンドアライメントによって I-V 特性が決まる。仮に半導体部分に PCM を導入し、相変化によってバンド構造を変調できれば、図 1 のように非線形 I-V 特性のコントロールが可能となる。低電圧域はセレクトラの OFF 状態に相当し、 $V_{th}$  以上の電圧印加によって ON 状態へと変化する。各相に対応した ON 電流の違いによって不揮発な情報記録を見込むことが出来る。

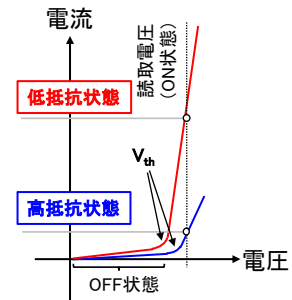


図 1: MIS 型素子の非線形 I-V 特性

(3) 従来型の素子構造と比較すると MIS 型の新構造は縦方向の素子形状を劇的に短縮することが出来る (図 2)。PCM ベースの NVM では、3 次元集積によって記憶容量の増大が図られているものの、素子の縦方向形状が長いと積層した際にチップを变形させるほどの大きな応力がかかってしまう。そのため、単一素子形状は縦方向に短い方が大容量化に適している。この観点で、本提案の構造を見ると、従来のセレクトラに相当する部分を薄い酸化化物で代替できるようになるため、素子形状の短縮が可能となる。これらの背景から、新規 PCM/酸化物積層型の素子構造は次世代 NVM の高性能化を実現する可能性を秘めている。一方、PCM は材料単体の物性変化の研究は成されているものの、異種材料との界面を含んだ物性変化に関しては知見が乏しい。

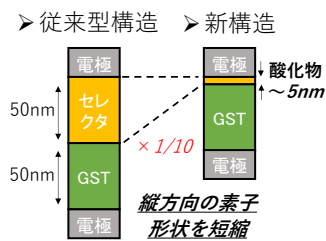


図 2: 素子構造の比較

2. 研究の目的

本研究の目的は、PCM と酸化物の積層構造における電気特性の調査にある。PCM は一般的に、アモルファス相・結晶相共に p 型半導体であるため、絶縁体酸化物および金属電極と組み合わせる事で、非線形性を示す MIS 接合の形成が可能である。PCM/酸化物の積層構造についての先行研究はこれまでに殆ど存在しないため、当該 MIS 接合をベースに PCM/酸化物界面に関する学理構築を目指す事が本研究の学術的独自性である。加えて、従来型構造よりもセレクトラ層を超極薄化できるため、面直方向への更なる積層も可能となる。このように、従来型構造の有する課題を解決するだけでなく、新規素子構造の実現によって NVM 素子の超高集積化も視野に入れた本研究は極めて創造性に富むと言える。

3. 研究の方法

本研究では、PCM/酸化物界面での電気特性について、デバイス特性や電気物性の観点から明らかにする計画である。PCM と酸化物の候補は多数存在するが、最も広く普及している Ge-Sb-Te 化合物 (GST) を PCM の軸として、PCM/酸化物の積層構造に関する調査を行った。具体的には、(1) 抵抗温度依存性を用いた界面反応評価、(2) デバイス評価を用いた PCM/酸化物界面の電気物性、(3) 素子のメモリ・セレクトラ機能の評価した。これらの実験を通じて、PCM/酸化物界面の反応挙動と電気特性の関連を明らかにする事で、本研究で提案する新規 PCM/酸化物積層型素子の次世代 NVM 素子としての可能性を調査する

#### 4. 研究成果

(1) まずは酸化物に安定な  $\text{SiO}_2$  を選択し、GST との界面反応の有無を評価した。図 3 は GST と  $\text{SiO}_2$  の積層膜の抵抗温度依存性である。初期状態は高抵抗なアモルファス相を示し、 $150^\circ\text{C}$  付近から急激に抵抗が減少し結晶化した。GST の結晶化温度  $T_x$  は約  $150^\circ\text{C}$  と報告されており、本研究で作成した GST/ $\text{SiO}_2$  膜の  $T_x$  とよく一致した。 $T_x$  は GST の組成に対して敏感であり、例えば O や Si のような第 4 元素が加わると高温側にシフトすることが知られている。このことを加味すると、報告通りの  $T_x$  が得られていることから GST と  $\text{SiO}_2$  間で反応が生じていないことが示唆された。

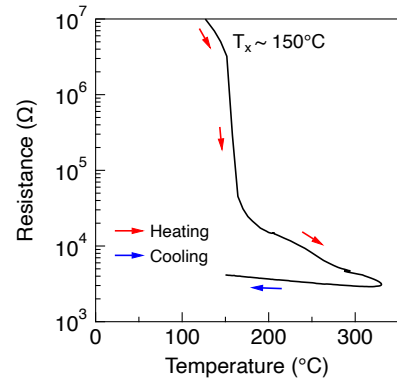


図 3: GST の抵抗温度依存性

(2) 次に図 4 に示すようなクロスバー型のデバイス素子を作成した。赤い点線で囲んだコンタクト部分は GST (50nm) と  $\text{SiO}_2$  (5nm) を W 電極で挟み込んで MIS 接合を形成している。なお、デバイスの初期状態において、GST はアモルファス相を呈している。図 5 はパルス電圧を印加して得られた I-V 特性である。1<sup>st</sup> スweepでは低電圧域で殆ど電流が流れない OFF 状態を得ることができ、5V 程度で急激に電流が流れて ON 状態へと遷移した。その後、緩やかに電流が減少して再び OFF 状態へと戻った。一方、2<sup>nd</sup> スweepでは、OFF 状態が得られた点では 1<sup>st</sup> と類似しているが、ON 状態へと遷移する  $V_{th}$  が 6V 程度に増加した。3<sup>rd</sup> スweepでも 2<sup>nd</sup> スweepと同じような I-V を示したことから 1<sup>st</sup>→2<sup>nd</sup> の間に結晶化のような不揮発な変化が生じたものと考えられる。

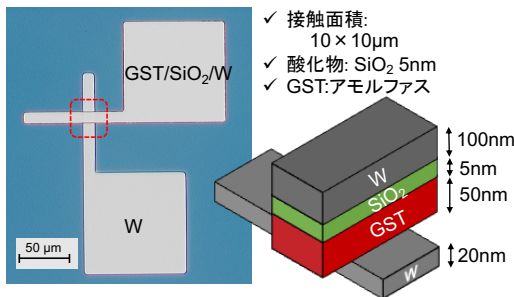


図 4: GST/ $\text{SiO}_2$  MIS 接合型デバイス構造

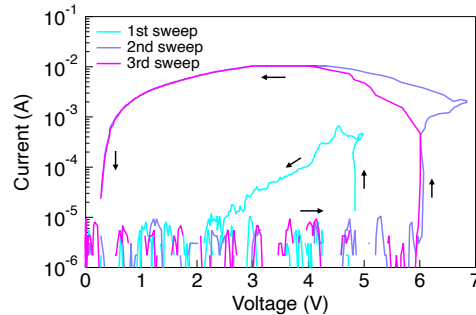


図 5: MIS 接合型デバイスの I-V 特性

この I-V の変化は、図 6 のようなバンドアライメントによって説明できることが分かった。アモルファス GST と結晶 GST の仕事関数を比較すると、アモルファス相の方が大きいことが知られているため、低電圧領域では図 6 の上図のバンドアライメントになる。ON 状態を得るプロセスでは、電圧を印加することでバンドを曲げてキャリア励起が生じると考えられる。アモルファス GST は真性半導体のようにフェルミ準位がバンドギャップの殆ど中央に位置するものの僅かに価電子帯側に寄っており、結晶 GST はフェルミ準位が価電子帯に入り込み縮退半導体と化している。このように GST はどちらの相でも p 型半導体の特性を示すが、デバイスの電圧印加方向を考慮すると電気伝導の担い手は電子キャリアとなっている。一方、ON 状態を得るには、電流が絶縁酸化膜をトンネルする必要がある。トンネル確率を上昇させるためにも、フェルミ準位が伝導帯よりも上になるようにして大量の電子キャリアを励起する必要がある。それぞれの相のフェルミ準位の位置を考慮すると、アモルファスの場合、伝導帯とフェルミ準位のエネルギー差は 0.35eV なのに対して、結晶相では 0.76eV 分のエネルギーシフトを引き起こす必要がある。このように、結晶相の方がアモルファスよりもフェルミ準位を大きくシフトさせる必要があるため、ON 状態を得るための  $V_{th}$  が高くなると説明できる。

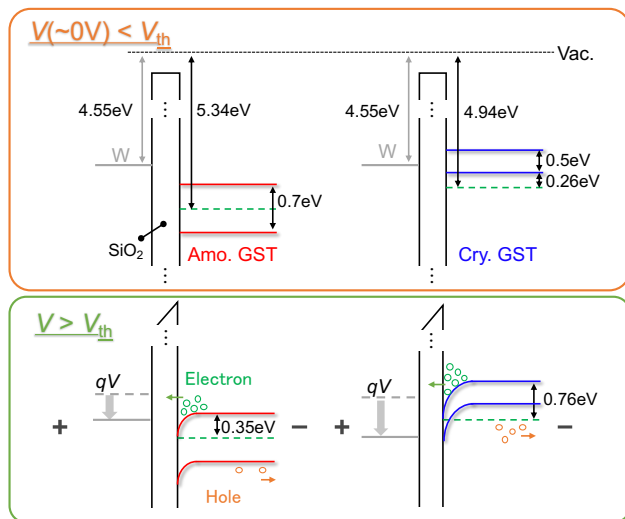


図 6: MIS 接合のバンドアライメント

(3)このようなバンドアライメントの観点で再び I-V 特性を俯瞰すると、初期状態の GST がアモルファスの状態では、約 4.8V で ON 状態が得られ、その後の 2<sup>nd</sup> と 3<sup>rd</sup> スweep では約 6V を要しているため GST が結晶化しているものと解釈できる。つまり、本提案の MIS 接合型素子では、ON 電流によるジュール加熱によって GST のアモルファス→結晶へと書換え可能であることが実証され、この機構によって NVM としての書換えが可能であることが分かった。また、従来の PCM ベースの NVM では抵抗差を利用して情報の記録・読出しを行っていたが、高抵抗状態で流れる電流が小さく、将来的な読取精度の向上が難しい可能性があった。一方、これらの結果が MIS 接合型素子では  $V_{th}$  の違いによる読取も可能であることを示しており、読取り動作の信頼性向上にも繋がる可能性を秘めた素子構造であることも分かった。また、どちらの相状態においても  $V_{th}$  以下では電流が殆ど流れない状態、すなわちセクタの OFF に対応する状態が得られた。このことは、当該素子構造がセクタフリーな NVM 素子として機能することを示すものであった。

最後に MIS 接合素子の読取り速度の調査を行なった。本提案の構造では、キャリアを励起させた後、更に酸化物をトンネルさせる必要があるため、一見すると読取に時間を要する。そのため、 $\mu s$  オーダーの電圧を印加し、電流の応答を測定することによって読取速度を評価した。図 7 に測定の結果を示す。GST がアモルファスの状態では、電流が立ち上がって ON 状態になるまで 40ns かかり、結晶の場合は 45ns であった。この結果から、どちらの相においても約 40ns で読取りが可能であることが分かった。現在主流の NVM であるフラッシュメモリの動作時間が  $\mu s$  スケールであることを考えると当該素子構造の読取は十分に高速であるといえる。

上記の結果から、本研究で提案する PCM と酸化物を組み合わせた MIS 接合型の素子がセクタフリーな新規素子構造になり得ることが分かり、NVM の大容量化に資する技術へと発展する可能性が示された。加えて、従来型素子と遜色ない読取速度や更なる読取信頼性の向上可能性も示すことに成功した。

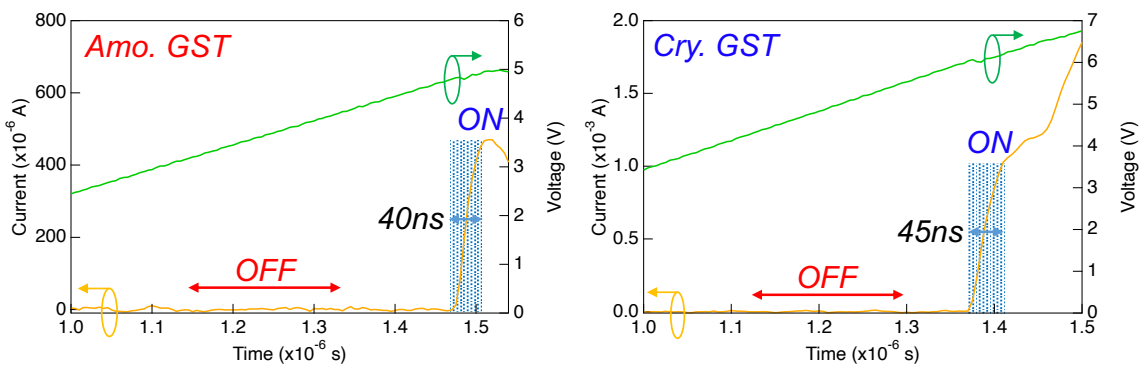


図 7: MIS 接合型素子の読取速度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 Hatayama Shogo, Saito Yuta, Uchida Noriyuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Amorphous Hf-0-Te as a selector via a modified conduction mechanism by Te content control	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 011106 ~ 011106
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0076942	査読の有無 無
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4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 畑山祥吾、齊藤雄太、内田紀行
2. 発表標題 Hf-0-Te 系アモルファス薄膜の組成制御によるセレクトラ機能の発現
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畑山祥吾、齊藤雄太、内田紀行
2. 発表標題 Hf-0-Te系アモルファス薄膜の電気伝導機構
3. 学会等名 第170回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畑山祥吾、齊藤雄太
2. 発表標題 金属-酸化物-相変化材料積層素子で生じる非線形電流-電圧特性
3. 学会等名 第172回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 畑山祥吾、齊藤雄太
2. 発表標題 金属-酸化物-相変化材料積層構造を利用したセレクトラフリーメモリ素子
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 クロスポイント型メモリのセレクトラ用のアモルファス材料及びクロスポイント型メモリ	発明者 畑山祥吾、齊藤雄太、内田紀行	権利者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-175169	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 アモルファス材料及びクロスポイント型メモリ	発明者 畑山祥吾、齊藤雄太、内田紀行	権利者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/039485	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 アモルファス材料及びクロスポイント型メモリ	発明者 畑山祥吾、齊藤雄太、内田紀行	権利者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、111140533	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔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