

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14485

研究課題名（和文）バンドエンジニアリングによる高機能性結晶酸化物型セレクト材料の実現

研究課題名（英文）Realization of high performance crystal oxide based selector material by band engineering

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・研究員

研究者番号：50910501

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：遷移金属酸化物(TM-O)を基材に、高い耐熱性を有する新規セレクト材料の開発を行った。TM-Oは通常絶縁体的な特性を示すが、第三元素として13-16族元素を添加することでセレクトとしてのON/OFF機能を付与出来ることを見出した。特にTeを添加したケースにおいては、400℃近い耐熱性を有する高耐熱性セレクト材料を実現することができた。第三元素を添加したままのTM-Oはアモルファス相を呈したが、組成や熱処理を工夫することで、相分離せずに結晶化させることにも成功し、結晶酸化物型セレクト材料の実現に向けた材料シーズの開拓にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セレクト材料は、次世代半導体デバイスを実現するクロスポイント型素子構造におけるキーマテリアルである。半導体製造プロセスの観点から、400℃以上の熱処理に耐えることが求められ、従来はAsやSeなどの毒性元素を含むことで高い耐熱性を実現してきた。一方、世界的に環境負荷の低減が進む昨今の社会事情から、As・Seフリーな新材料が求められてきた。本研究では、一般的なセレクト材料系とは程遠いTM-Oに第三元素を添加して電子構造を制御することでON/OFFスイッチを発現させることに成功した。このことは、セレクト材料開発において、新たな元素選択戦略を開拓するものであり学術的にも社会的にも意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：Novel selector materials with high thermal stability have been developed using transition metal oxides (TM-O) as the base material. TM-O typically exhibits insulating properties; however, it was found that incorporation of 13-16 group elements as a third component can realize ON/OFF functionality as a selector. In particular, when Te was added, TM-O-Te achieved a high thermal stability, with the amorphous phase remaining even after annealing up to 400 °C. Although the TM-O with added third elements initially shows an amorphous phase, it was successfully crystallized without phase separation by optimizing the composition and heat treatment. This breakthrough also enabled us to explore material seeds for the realization of crystalline oxide-type selector materials.

研究分野：半導体デバイス材料

キーワード：セレクト材料 揮発性スイッチ クロスポイント型素子構造 結晶酸化物

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

IoT を介して人とモノが繋がり様々な情報が共有される現代において、爆発的に増加し続ける情報を記憶する不揮発性メモリ (NVM) の革新が不可欠である。現在主流となっているフラッシュメモリは微細化の限界を迎えており、次世代型 NVM への期待が高まっている。近年、フラッシュメモリを凌駕する NVM として相変化メモリ (PCRAM) が注目を集めている。PCRAM はクロスポイント型の素子構造によって大容量化を実現しており、この構造では、メモリ層の相変化材料 (PCM) と選択素子 (セレクトラ) が一対となって電極で挟み込まれている。PCM の材料開発が進展を見せる中、セレクトラの材料開発は世界的に停滞している現状がある。

セレクトラ材料には、カルコゲン (S, Se, Te) を主成分としたアモルファスである Ovonic Threshold Switch (OTS) 材料が使用されている。OTS は、平常時は高抵抗 (OFF) 状態を示し、閾値電圧 ( $V_{th}$ ) 以上の電圧印加によって低抵抗 (ON) 状態へと変化する (図 1(a))。この ON/OFF スイッチは電圧を除荷すると再び OFF 状態に戻る揮発性の変化であり、所望の素子のセレクトラのみを ON にすることで書換・読み取りが行われる。この ON/OFF スイッチ現象は、OTS 特有のバンド構造に由来する。一般的に、共有結合性の強いアモルファス材料では、配位数が構成元素の価電子数で定まるが、カルコゲンは多様な配位構造を示すため、過剰に配位した局所構造や未結合種といった欠陥を生成しやすい。この特徴により、バンドギャップ ( $E_g$ ) 内に局在準位が形成されることで ON/OFF スイッチが発現すると考えられている。一方、結晶化による ON/OFF 特性の消失を防ぐため、アモルファスの熱的安定性を向上させる構成元素として As や Se といった毒性元素がこれまで使用されてきた。しかし、世界的にグリーン化が推進されている半導体業界において、これらの元素を排した材料開発が喫緊の課題となっている。

$E_g$  中に局在準位を形成する材料は OTS に限らず、Nb 酸化物や Ta 酸化物といった結晶の遷移金属酸化物 (TM-O) も該当する。但し、これらの材料は絶縁体として振る舞うためセレクトラとしては機能しない。OTS の  $V_{th}$  は材料の  $E_g$  に依存することが知られており (図 1(a))、このことから酸化物では  $E_g$  が大きいために  $V_{th}$  を迎える前に絶縁破壊してしまうと考えることができる。そこで、 $E_g$  内に局在準位を形成する TM-O に対して、第三元素を添加して  $E_g$  を調整することでセレクトラとしての機能を付与することに着想した (図 1(b))。TM-O 自体は非常に化学的に安定であるため、高い耐熱性も期待でき、As・Se フリーな新材料開発の新指針構築に繋がると考えた。

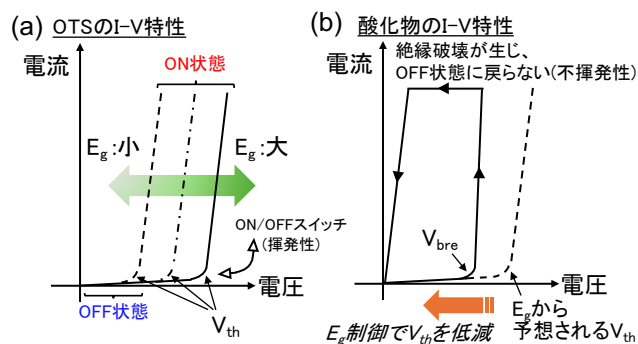


図 1. OTS (a) と酸化物 (b) の I-V 特性

### 2. 研究の目的

本研究では、第三元素添加を介したバンドエンジニアリングによって TM-O にセレクトラとしての新機能を付与し、高い耐熱性を有する As・Se フリーな新材料開発の指針構築を目的とする。

### 3. 研究の方法

スパッタ法によりセレクトラの候補材料薄膜を形成し、バンド構造や光・電気物性といった基礎的な材料物性の測定を行うと共に、化学結合の観点から電子構造を評価する。加えて、それらを装荷した二端子デバイスを作製し、セレクトラデバイスとしての動作特性も評価する。

#### 4. 研究成果

(1) Si-Te 系 OTS のバンド構造と ON/OFF スイッチ発現機構  
 まずは本研究の鍵を握るバンド構造の評価スキームを確立すべく、典型的な OTS の一種である Si-Te の ON/OFF スイッチに関してバンド構造の観点から調査した。図 2 に示すように、作製した Si-Te 薄膜が ON/OFF 動作を示すことを確認した後に、大型放射光施設 SPring-8 のビームラインを用いて価電子帯上端の電子状態を測定した。図 3(a) にその結果を示す。非 OTS 材料の電子状態と比較するために Te の測定結果も併せて示す。二つのスペクトルを比較すると、Te では価電子端 (EV) 以降で急激に状態が減少しているのに対して、Si-Te は  $E_g$  内にも状態が存在することが実験的に確認された。この測定結果を解析すべく、第一原理計算によってアモルファスモデルを作成し、その電子状態を計算した(図 3(b))。すると、計算上でも  $E_g$  内に局在準位が形成されることが確認された。このような準位形成に寄与する局所構造を解析すると、Te 同士で形成したダイマーが特に強く関与することが明らかになった。これらのことから、放射光実験による電子状態測定と第一原理計算の支持によって、Te が ON/OFF スイッチ発現に寄与する構成元素であることが確認できた。

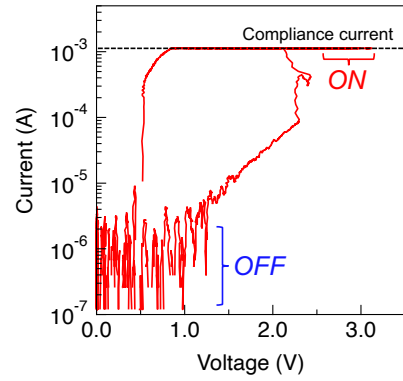


図 2. Si-Te デバイスの ON/OFF 特性

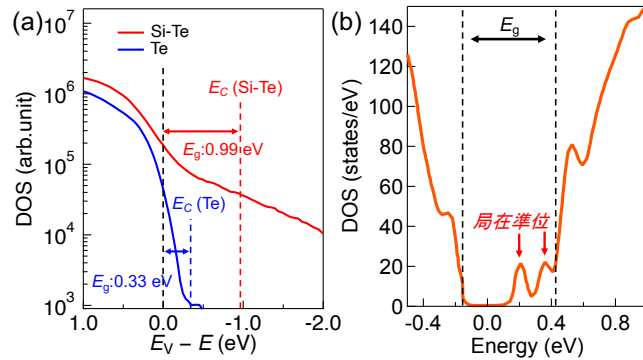


図 3. (a) 価電子帯上端の電子状態 (b) 第一原理計算による電子状態計算

#### (2) TM-O-Te 系 OTS 材料の開発

次に、TM-O に Te を添加した OTS 材料の開発に取り組んだ。先行研究で Hf-O に Te を添加した Hf-O-Te 系 OTS を報告しているが、300°C の熱処理で Te が結晶化してしまい、耐熱性が低いという課題があった。その原因としては、Hf-O が極めて安定なので、Te がアモルファスネットワーク中で孤立してしまうことが考えられる。そこで、Hf-O よりも熱的安定性の低い TM-O を選定し、材料開発を行った。

図 4 に TM-O と TM-O-Te のデバイスを作製し、測定した電流 (I)-電圧 (V) 特性である。前述のように TM-O は絶縁的な特性を示し、ON/OFF 特性は得られなかった。一方、TM-O-Te では ON/OFF スイッチが確認されセレクトアとして動作可能であることが実証された。次に、熱処理を施した試料の X 線回折 (XRD) を測定することで耐熱性を評価した。この測定結果から TM-O と TM-O-Te のどちらも成膜マはアモルファス相を呈することが分かった。400°C まで熱処理すると、TM-O では結晶化が生じた一方、TM-O-Te は 400°C でもアモルファス相を維持しており、ベースとなった TM-O よりもむしろ高い耐熱性が得られた。光電子分光法により化学結合状態を評価したところ、Te-O、Te-Te、TM-Te、O-TM 結合の形成が確認され、目論見通り Te が周囲の元素と結合を構成し、強固なアモルファスネットワークを形成することで高い耐熱性を実現していることが明らかになった。また、第一原理計算によってバンド構造を計算してみると、TM-O と比較して、TM-O-Te では  $E_g$  内に局在準位が形成され、これが ON/OFF スイッチの発現に寄与していることが分かった。

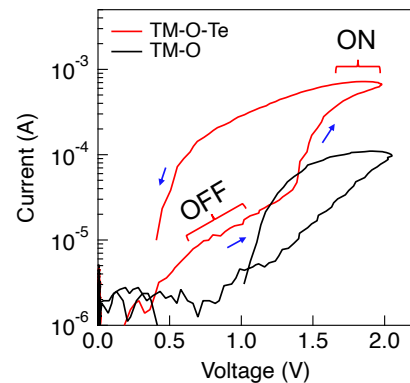


図 4. TM-O-Te と TM-O の I-V 特性

研究の始動段階では、As・Seフリーな高耐熱性OTSを実現する手段として結晶酸化物に着目していた。そのため、研究の軸はあくまで高い耐熱性を持つOTSの実現であり、アモルファスの状態でも実用化に要求される耐熱性が得られた本成果は研究目的から逸脱するものではないことも言及しておく。

### (3) 結晶酸化物型OTSの候補材料探索

(2)の結果から選定したTM-0自体が酸化物型OTSの基材として有望であることが分かったが、仮に、結晶状態でも同様なバンドエンジニアリングが実現できれば結晶酸化物型OTSの実現につながると考えた。但し、そのためにはアモルファスTM-0を結晶化させる際に第三元素由来の第二相との相分離が生じないことが必須条件である。

13-16族元素A, B, Cを添加したTM-0を作製し、400°C以上の温度で熱処理を施して結晶化させてXRDを測定した結果を図5に示す。全てのサンプルが結晶化し、相分離が生じないことが示された。これらの実験結果から、結晶酸化物型セレクト材料のシーズ開拓に繋がる知見が得られた。

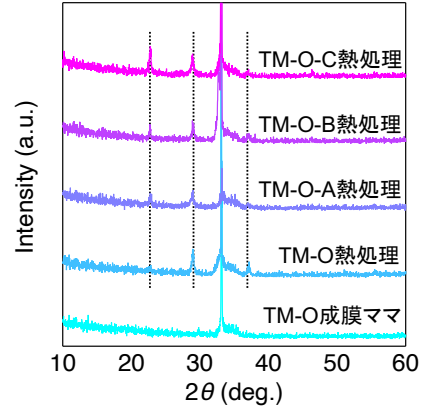


図5. 元素添加TM-0のXRDパターン

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Hatayama Shogo, Saito Yuta, Fons Paul, Shuang Yi, Kim Mihyeon, Sutou Yuji	4. 巻 258
2. 論文標題 Origins of midgap states in Te-based Ovonic threshold switch materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 119209 ~ 119209
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.actamat.2023.119209	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6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
2. 発表標題 アモルファスGeTe6のセレクト挙動に及ぼすAI添加の影響
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畑山祥吾、齊藤雄太
2. 発表標題 AI添加GeTe6のセレクト挙動
3. 学会等名 第171回日本金属学会秋期講演大会
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-相変化材料積層構造を利用したセレクトフリーメモリ素子
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

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、フォンス ポール、シュアン イ、キム ミヒョン、須藤 祐司
2. 発表標題 Si-Te系セレクト材の抵抗スイッチ挙動
3. 学会等名 第174回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 畑山祥吾、齊藤雄太、フォンス ポール、シュアン イ、キム ミヒョン、須藤 祐司
2. 発表標題 Si-Te系セレクト材の電子構造,
3. 学会等名 第71回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2024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

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
---------	---------