

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360297

研究課題名(和文)不揮発性メモリ用 Ge - Cu - Te 系相変化材料の研究

研究課題名(英文)A study on phase change characteristics of Ge-Cu-Te alloy film for PCRAM

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) 14,800,000 円、(間接経費) 4,440,000 円

研究成果の概要(和文)：次世代不揮発性メモリとして、アモルファス/結晶間の電気抵抗差を利用した相変化メモリ(PCRAM)が注目されている。本研究では、新しいタイプの相変化材料として、Ge-Cu-Te化合物を提案しその相変化挙動およびそのメモリ性能について調査した。その結果、GeCu₂Te₃化合物は、従来材とは全く異なる相変化挙動を示す事を明らかにした。更に、GeCu₂Te₃は、低融点、高結晶化温度、高速相変化を示すため、低消費電力、長期データ保持性(耐熱性)、高速書換え動作を可能とするPCRAM用材料として非常に有望である事が分かった。

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 memories because of its low production cost and high scalability. PCRAM is operated by way of Joule heating to induce phase transition between high resistance amorphous (reset state) and low resistance crystalline (set state) phases of a phase change material (PCM). In this study, we proposed a new PCM, Ge-Cu-Te compounds, with high crystallization temperature and low melting point, and investigated their phase change behaviors and memory characteristics. We found that the GeCu₂Te₃ compound shows unique phase change characteristics, such as volume expansion by crystallization and reflectance increase by amorphization. Moreover, it was also found that the GeCu₂Te₃ compound shows a fast phase change speed. Therefore, the GCT film is strongly expected as a phase change material for PCRAM with low energy consumption, high data retention and fast writing speed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：相変化メモリ 不揮発性メモリ アモルファス 結晶化

1. 研究開始当初の背景

PCRAM(Phase Change Random Access Memory)は、相変換材料(PCM)をパルス電流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[0]とし、また結晶化(低抵抗)によりセット[1]として情報を記録する。PCRAMは単純なセル構造を有し、他のメモリに比してコストの他、集積度の面で有利である。

現在、PCMとして $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)化合物が注目されている。GSTは高速相変化を有し相変化の可逆性に優れる。しかし、その融点は約640と高く、一方、結晶化温度は約160と相対的に低い。それ故、リセット化に大きな消費電力を必要とするばかりでなく、アモルファス相の熱的安定性が低い。ITRSによれば、自動車分野など高温環境下への適用が期待されており、2016年以降は、PCRAMの作動保証温度は、125で10年と目標設定されている。しかし、GSTアモルファス相の10年保障温度は、たかだか85程度であり、次世代PCRAMとして使用するには無理がある。

以上のような背景の下、研究代表者は、特に低消費電力の観点から低融点PCMを模索すべく状態図を調査した結果、Ge-Te系にCuを添加することにより、融点が約520と低い $\text{Ge}_3\text{Cu}_2\text{Te}_4$ (GCT)が形成される事に辿り着いた。実際、GCTアモルファスは高い結晶化温度を有し、熱的安定性に優れた新しいタイプのPCMとして大いに期待される。

既存GSTは、六配位(結晶)四配位(アモルファス)の遷移であるため高速相変化が可能であるとされているが、その反面、アモルファス相の熱的安定性に乏しい。それに対しGCT結晶相はカコバイト型構造に類似し、Ge原子は四配位の結合を有する。四配位の結合を持つダイヤモンド構造のSiやGe半導体は安定なアモルファス構造を呈する事が知られており、GCT化合物の優れたアモルファス熱的安定性もその配位数に起因すると推測される。一方、HXPS実験から、GCT結晶相はフェルミ準位の位置に有限の状態密度を示し金属的であり、SiやGeと異なる。既存の材料とは異なる電子状態・化学結合状態を持つと示唆されるGCTの相変換挙動を解明する事は、PCMのアモルファス熱的安定性や相変換速度を論じる上で新たな知見を与える共に、新しいPCM設計指針となり得ると考えられる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、低書換電力かつ高温長期データ保持・書換え性能を可能とする新しいタイプのPCRAM創製を目指し、Ge-Cu-Te化合物の相変換挙動およびそのメモリ性能について調査することを目的とした。

3. 研究の方法

Ge-Cu-Te薄膜は、RFスパッタリング装置を用いて成膜した。特に、組成依存性の調査については、GeTeターゲットおよびCuTeターゲットの同時スパッタリングにより組成

を制御した。膜厚は200nmとした。結晶化温度は、二端子法を用いた電気抵抗のその場測定により評価した。必要に応じて、示差走査熱量計(DSC)を用いて結晶化過程等を評価した。DSC測定には1 μm の膜厚とした。相変換挙動については、X線回折、透過電子顕微鏡観察、レーザー照射実験、X線反射率測定(XRR)等により評価した。また、アモルファス構造を広域X線吸収微細構造解析(EXAFS)により評価した。更に、メモリ特性については、フォトリソグラフィーを用いて単なるメモリデバイスを作製し評価した。比較として既存材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を用いたデバイスも作製し評価した。

4. 研究成果

(1) 結晶化温度

本研究では、GeTe-CuTe擬二元系組成ライン上の薄膜を作製し、結晶化温度の組成依存性を調査した。その結果、Cu濃度の増加に伴い結晶化温度は上昇し、一方で、10at.%以上のCu濃度では低下に転じる事が分かった。特に、 GeCu_2Te_3 化合物(GCT)組成では200以上の高い結晶化温度を有する事が分かった。DSCを用いた非等温試験によりGCTアモルファス薄膜の耐熱性を見積もったところ、10年間を保証する最大耐熱温度は135である事が予想された(発表論文)。これは同様の実験にて見積もられたGSTの66に対して高く、ITRSの目標である125の目標値をもクリアする事が分かった。また、EXAFS実験により、 GeCu_2Te_3 アモルファス相の構造を同定したところ、四配位を呈する事が分かった。 GeCu_2Te_3 アモルファスの高い熱的安定性は、安定な四配位構造に起因すると考えられる(発表論文)。

(2) 結晶化過程

アモルファス相の結晶化過程は、PCRAMのデータ書換え速度、特にセット化に影響を及ぼすと指摘されている。そこで、DSCを用いた非等温試験を用いて、GCTアモルファスの結晶化におけるAvrami指数を評価した。具体的には、種々の昇温速度 β における結晶化率 x と温度の関係測定し、各温度における $\log[-\ln(1-x)]$ 対 $\log\beta$ の直線関係の傾きからAvrami指数 n を見積もる事が出来る。

図1に、Avrami指数の温度依存性を示した。

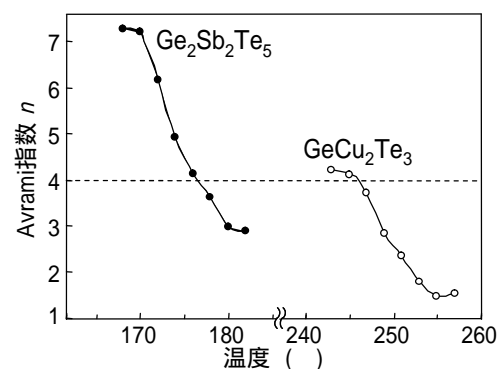


図1 Avrami指数の温度変化

GST 薄膜は、高温域を除いて $n > 4$ を呈する。これは、結晶化の後期を除き、核生成頻度が結晶化の進行に伴い増加することを意味する。この結果は $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の結晶化は核生成に支配されるという従来からの報告と一致する。一方、GCT 薄膜では、低温域側では $n = 4$ であり核生成が支配的であるが、温度の上昇と共に $n < 4$ となる。即ち、核生成頻度が急激に低下する。従って、GCT アモルファスでは、結晶化の極初期段階での核生成支配を除き、結晶成長支配により結晶化が進行する事が分かった。(発表論文)

(3) 相変化による体積および反射率変化

通常、アモルファス材料は結晶化に伴い体積変化を生じる。GST や GeTe アモルファスは結晶化に伴い 8% 程度の体積収縮を生じる事が知られている。一方、X 線反射率測定 (XRR) を用いたアモルファス相および結晶相の密度測定より、GCT の相変化による密度変化は 4% 程度と他材料に比べて小さい事が分かった。また、単一相への結晶化が可能な範囲での非化学量論組成では 2% 程度まで小さくなる(発表論文)。相変化時に生じる体積変化はメモリセル内に応力を発生させるため、PCRAM の長期データ書換え特性へ悪影響を与える事が指摘されている。それ故、小さな体積変化を示す GeCu_2Te_3 を用いることで、更なる PCRAM の長寿命化が期待される。

更に、 GeCu_2Te_3 は既存の相変化材料とは逆に、結晶化に伴い体積膨張する事が分かった。同時に、 GeCu_2Te_3 の相変化による反射率の変化も他材料と逆である事が分かった。

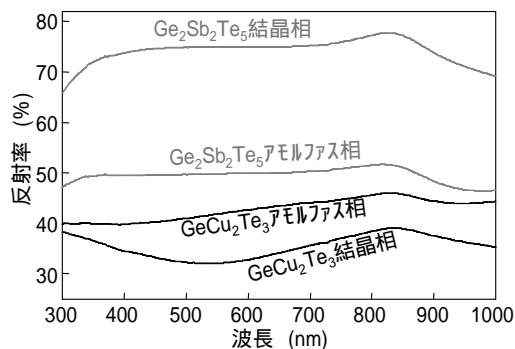


図 2 反射率の波長依存性

図 2 に、分光光度計測定により得られた GST および GCT のアモルファス相と結晶相の反射率の波長依存性を示した。ここで、結晶相を有する薄膜は、400 に加熱することにより得た。GST および GCT 共に、アモルファス相は 40~50% の反射率を示すが、GST は結晶化に伴い反射率は大きく上昇するのに対して、GCT の結晶相の反射率はアモルファス相に比して低い事が分かった。更に興味深いことに、図 3 に示すように、種々の PCM における密度変化と反射率変化との間にはほぼ直線的な関係がある事が分かった(発表論文)。

従来より、高速相変化や大きな反射率変化

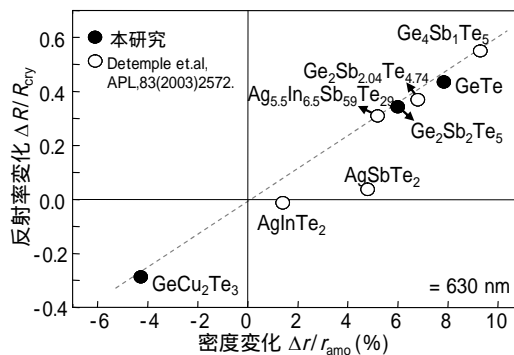


図 3 反射率変化と密度変化の関係

を示す PCM は、立方晶型の構造を持ち、大きな配位数 Z を持つ化合物に限られることが指摘されてきた。GST など既存 PCM の平均価電子数 N は 4.3 以上であり、その場合、結晶相は NaCl 構造 ($Z=6$) をとりやすく、また、共鳴結合による価電子の非局在化のため大きな反射率を示す事が指摘されている。一方で、 AgInTe_2 など $N=4$ を持つ化合物は加コ¹ 型構造やウルツ鉱構造 ($Z=4$) を有し、共鳴結合が生じないため反射率変化が得られず、また、その構造安定性より高速相変化や再アモルファス化が困難であると指摘されてきた。 GeCu_2Te_3 は $N=4$ を有し、その結晶相は加コ¹ 型構造 ($Z=4$) を有する。しかし、その変化は逆であるものの比較的大きな反射率変化を示し、可逆的な相変化も示す。以上の結果は、PCM に成り得るか否かは結晶の配位数だけでは決まらない事を示唆している(発表論文)。特に、反射率変化の観点から言えば、図 3 に示すように寧ろ密度変化と密接に関係がある。第一原理計算からも、 GeCu_2Te_3 結晶相はアモルファス相よりも小さな密度を有し、また、結晶化により反射率が低下する事が確認され

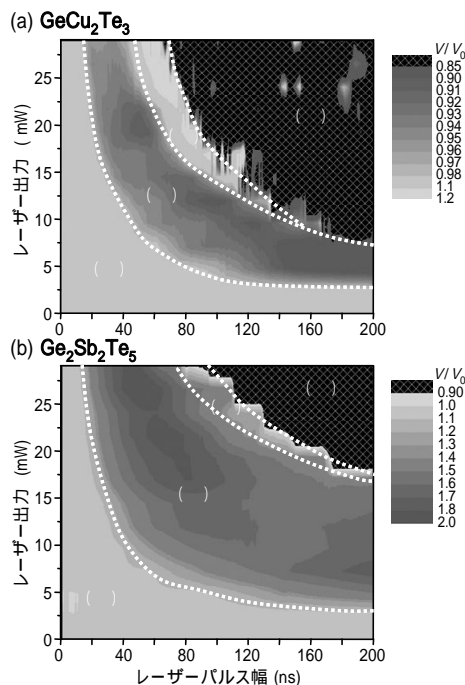


図 4 反射率変化に及ぼすレーザー出力、パルス幅依存性

た。この GeCu_2Te_3 の特異な相変化挙動は、 GeCu_2Te_3 アモルファスの特異な構造的長、即ち、短い Cu-Cu 結合距離や密な Cu リッチ領域の存在に起因している事が第一原理計算より示唆された(発表論文)。

(4) 相変化速度

本研究では、レーザー照射加熱試験により、相変化による反射率変化を利用して GCT の相変化速度を測定した。図 4(a)および(b)に、GCT および GST 薄膜の反射率変化に及ぼすレーザー出力およびパルス幅依存性を示した。ここで、()無変化領域、()結晶化領域、()再アモルファス化領域および()剥離領域を示す。()と()の境界に注目すると、GCT は GST とほぼ同等の結晶化速度を有しており、GST 並の高速動作が期待できる。また、()と()の境界に注目すると、GCT は GST に比べて低い入力エネルギーで再アモルファス化が可能である事が分かる。このことは GCT の低い融点に起因する。以上の結果より、GCT は GST と同等の高速動作を示し、かつ低消費電力化が期待できる(発表論文)。

(5) メモリ特性

図 5 に GCT および GST を用いたメモリデバイスのセット化およびリセット化時の $R-V$ 曲線を示す。尚、セット化時およびリセット化時の印加電圧パルス幅は、それぞれ $50\mu\text{s}$ および $5\mu\text{s}$ とした。また、上部および下部電極には Al および TiN を用い、下部電極と PCM の接触面積は $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ とした。GST と同様、GCT を用いたデバイスにおいても電気パルス印加による可逆的相変化が可能であり、PCRAM メモリ特性を有する。また、GCT デバイスのリセット化における書換え消費電力を見積もったところ、GST デバイスに比較して 10% 程度低減できる事が分かった。この消費電力の低減は GCT の低い融点に起因する(発表論文)。

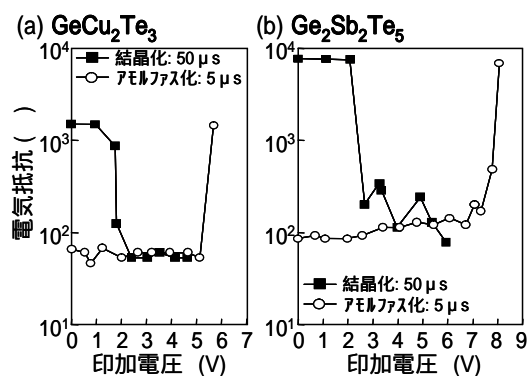


図 5 メモリデバイスの $R-V$ 曲線

更に、GST および GCT の相変化挙動の相違を利用した $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{GeCu}_2\text{Te}_3$ 積層膜型多値記録デバイスを実証した。GST および GCT の結晶化温度の違いおよびアモルファス相の電気抵抗の違いを利用し、三段階の多値記録が可能である事が分かった。更に、この組み合わせ

の場合、各抵抗値レベルへの直接変化が可能であるため、高速かつ低消費電力な多値記録 PCRAM が可能となる(発表論文)。

GeCu_2Te_3 は、他の PCM と比較して、融点が高い、結晶化温度が高い、高速な可逆的相変化を示すため、低消費電力、優れたデータ保持性かつ高速書換え動作を可能とする PCRAM 材料として可能性を秘めている。また、 GeCu_2Te_3 の相変化挙動は既存材料とは異なるところが多く、本研究において得られた多くの知見により、今後、新たな PCM の創製が期待できる。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 18 件)

J.M.Lee, Y. Saito, Y. Sutou, J. Koike, J.W. Jung, M. Sahashi, Y.H. Song, Multiple phase change structure for the scalable phase change random access memory array, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53, 2014, 041801-1-3. DOI:10.7567/JJAP.53.041801

J.M. Skelton, K. Kobayashi, Y. Sutou, S.R. Elliott, Origin of the unusual reflectance and density contrasts in the phase-change material Cu_2GeTe_3 , Appl. Phys. Lett., 査読有, 102, 2013, 224105-1-4. DOI:10.1063/1.4809598

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, J. Kore. Phys. Soc., 査読有, 62, 2013, 1258-1263. DOI: 10.3938/jkps.62.1258

P. Jovari, Y. Sutou, I. Kaban, Y. Saito, J. Koike, Fourfold coordinated Te atoms in amorphous GeCu_2Te_3 phase change material, Scr. Mater., 査読有, 68, 2013, 122-125.

Y. Saito, Y. Sutou, J. Koike, Optical contrast and laser-induced phase transition in GeCu_2Te_3 thin film, Appl. Phys. Lett., 査読有, 102, 2013, 051910-1-5. DOI: 10.1063/1.4791567

Y. Saito, Y. Sutou, J. Koike, Fast crystal nucleation induced by surface oxidation in Si-doped GeTe amorphous thin film, Appl. Phys. Lett., 査読有, 100, 2012, 231606-1-4. DOI: 10.1063/1.4726107

K. Kobayashi, M. Kobata, Y. Saito, Y. Sutou, J. Koike, Study of GeCu_2Te_3 by hard X-ray photoelectron spectroscopy, Proceedings of PCOS2012, 査読無, 1, 2012, 76-84.

Y. Saito, YH. Song, JM Lee, Y. Sutou, J. Koike, Multiresistance characteristics of PCRAM with GeCu_2Te_3 and

Ge₂Sb₂Te₅ films, IEEE Elec. Dev. Lett., 査読有, 33, 2012, 1399-1401.
DOI: 10.1109/LED.2012.2210534
Y. Saito, Y. Sutou, J. Koike, Effects of Si addition on the crystallization behavior of GeTe phase change materials, J. Phys. D Appl. Phys., 査読有, 45, 2012, 405302-1-7.
DOI:10.1088/0022-3727/45/40/405302
T. Kamada, Y. Sutou, M. Sumiya, Y. Saito, J. Koike, Crystallization and electrical characteristics of Ge₁Cu₂Te₃ films for phase change random access memory, Thin Solid Films, 査読有, 520, 2012, 4389-4393.
DOI: 10.1016/j.tsf.2012.02.025
Y. Sutou, K. Kamada, T. Sumiya, Y. Saito, J. Koike, Crystallization process and thermal stability of Ge₁Cu₂Te₃ amorphous thin films for use as phase change materials, Acta Mater., 査読有, 60, 2012, 872-880.
DOI: 10.1016/j.actamat.2011.10.048
Y. Saito, Y. Sutou, J. Koike, Crystallization behavior and resistance change in eutectic Si₁₅Te₈₅ amorphous films, Thin Solid Films, 査読有, 520, 2012, 2128-2131.
DOI: 10.1016/j.tsf.2011.09.012

〔学会発表〕(計 15 件)

Y. Sutou, Phase transition characteristics of GeCu₂Te₃ film, PCOS2013(招待講演), 2013年11月29日, 仙台
Y. Sutou, Y. Saito, J. Koike, Phase transition characteristics of GeCu₂Te₃ for PCRAM, ADMETA2013, 2013年10月9日, 東京
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
須藤祐司, 不揮発性メモリ用相変化材料に関する研究, 日本金属学会春季大会(招待講演), 2013年3月29日, 東京
Y. Sutou, Y. Saito, J. Koike, A study on phase change characteristics of Ge-Cu-Te ternary alloy thin films, PCOS2012, 2012年11月30日, 静岡
K. Kobayashi, M. Kobata, Y. Saito, Y. Sutou, J. Koike, Study of GeCu₂Te₃ by hard X-ray photoelectron spectroscopy, PCOS2012, 2012年11月30日, 静岡
Y. Sutou, Y. Saito, J. Koike, P. Jovari, I. Kaban, Crystallization behaviors and structural study of amorphous GeCu₂Te₃, EPCOS2012(招待講演), 2012年7月9日, フィンランド, タンペレ
須藤祐司, PCRAM用相変化材料の最近の研究開発, 反応工学部会 CVD 反応分科会

主催14回シンポジウム(招待講演), 2012年1月30日, 東京
須藤祐司, PCRAM用相変化材料の研究開発動向, SEMIテクノロジーシンポジウム2011(セミコンジャパ2011)(招待講演), 2011年12月8日, 東京
Y. Sutou, Y. Saito, T. Kamada, M. Sumiya, J. Koike, Phase change characteristics of Ge₁Cu₂Te₃ films for use as phase change material, EPCOS2011(招待講演), 2011年9月5日, スイス, チューリッヒ

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)
名称: Multi-level phase change memory device
発明者: Y. Sutou, Y. Saito, J. Koike, YH. Song
権利者: 東北大学, Hanyang 大学
種類: 特許
番号: 10-2012-0039492
出願年月日: 2012年4月17日
国内外の別: 外国

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等
<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
小林 啓介 (KOBAYASHI, Keisuke)
高知工科大学・総合研究所・客員教授
研究者番号: 50372149