

次世代電子デバイス用カルコゲナイド系相変化材料の研究

齊藤 雄太*

1. はじめに

本記事のトピックは、相変化材料というアモルファス相と結晶相を可逆的に変化させることができる薄膜材料である。Te(テルル)系のカルコゲナイド(S,Se,Teといったカルコゲン元素を含む化合物)では、レーザーや電気パルスによって可逆的なアモルファス-結晶の相変化が生じる。その際、二つの相の光の反射率変化を用いてデータを記録するのがBlu-ray等の光ディスクである⁽¹⁾。そして、本記事で取り上げるのは、電気抵抗変化を利用した不揮発性のメモリ、PCRAM(Phase-Change Random Access Memory, 相変化メモリ)である⁽²⁾。図1(a)に相変化材料のアモルファス、結晶相の原子配置の違いを模式的に示した。アモルファス→結晶は、結晶化温度以上への加熱により、また、結晶→アモルファスは融解、急冷という過程を経て実現できる。レーザーや電気パルスの時間スケールは数十～数百ナノ秒である。(b)には、現代のメモリ技術の階層構造を概略的に示した。演算に用いられるSRAMやDRAMは動作速度が速いが低容量、高価で揮発性という特徴を持つ。揮発性というのは、電源の供給がないとデータが消えてしまう特徴を言う。対極がFlashやハードディスク(HDD)に代表されるストレージデバイスである。動作速度は遅いものの、DRAM等に比べると桁違いのデータを保存できる。また、不揮発性であるため、USBメモリや外付けハードディスクは持ち運ぶことができる。さて、この階層構造における性能はログスケールである。つまり、DRAMとFlashの間には桁違いの性能ギャ

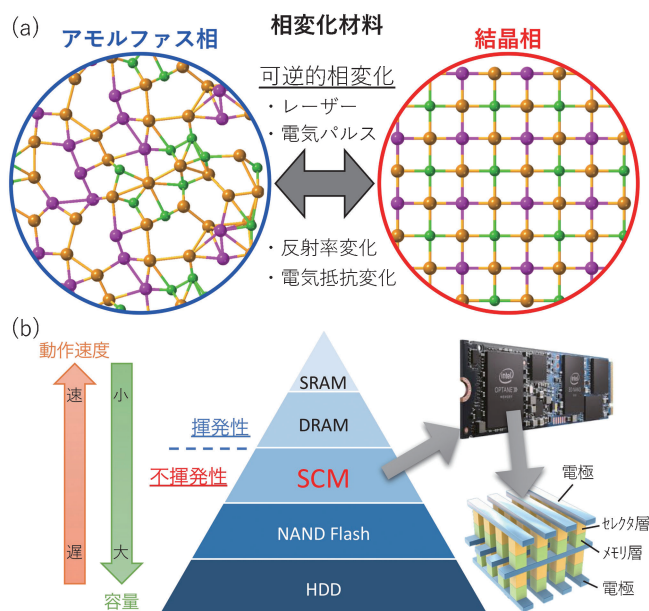


図1 (a)相変化材料におけるアモルファス、結晶の可逆的变化。(b)半導体メモリの階層構造。

ップが存在する。近年、次世代型の不揮発性メモリとして、MRAM(Magnetoresistive Random Access Memory, 磁気抵抗メモリ), ReRAM(Resistive RAM, 抵抗変化メモリ), FeRAM(Ferroelectric RAM, 強誘電体メモリ)などが研究されている。本記事で紹介するPCRAMもその一つである。これらのメモリはそれぞれ一長一短であり、どれかのメ

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 ナノエレクトロニクス研究部門；主任研究員(現在：デバイス技術研究部門)(〒305-8565 つくば市東1-1-1)

A Study of Chalcogenide Phase-Change Materials for Next-Generation Electronic Devices; Yuta Saito(Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Science and Technology, Tsukuba. Present: Device Technology Research Institute)

Keywords: phase change material, chalcogenide, telluride, amorphous, electronic structure, non-volatile memory, sputtering, density functional theory

2020年2月28日受理[doi:10.2320/materia.59.387]

メモリが全てを置き換えるということは現時点では実現されておらず、それぞれの特徴に応じた使い分けが検討されている。最近、DRAMとFlashメモリの性能ギャップを埋める新しいタイプのメモリとして、ストレージクラスメモリ(SCM)というものが提案され、2017年にインテルとマイクロロンより製品化された。当初、詳細な材料については公表されなかったが、その後の分析等により、カルコゲナイド系相変化材料(Ge-Sb-Te)がメモリ層に用いられていること、つまりPCRAMであることが判明した。

このように実用化という大きな一歩を踏み出したばかりのPCRAMであるが、材料的な課題は未だに多い。特に、既存の相変化材料であるGe-Sb-Te三元合金は、アモルファス相の安定性が低く、微細化によるセル間の熱擾乱や、自動車等の高温環境下における使用には耐えられない。また、電流印加によるジュール加熱を動作原理としているため、消費電力が他のメモリに比べて高いのも問題である。そこで本稿では、著者がこれまで取り組んできた高耐熱性の相変化材料の開発と、従来メモリよりも低消費電力で動作する、いわゆる超格子型の相変化材料における研究について紹介する。

2. 遷移金属相変化材料

高耐熱性相変化材料として著者が研究してきた化合物の一つが Cu_2GeTe_3 (CGT)である。詳細な相変化材料としての特性は過去のまてりあ記事をご覧になっていただきたい⁽³⁾。本稿では、この材料が既存材料とどういった点で違うのか、それが他の新材料を探索する上で、どのような知見を与えるのか、という観点について説明する。図2は放射光施設SPring-8のビームラインBL47XUにて測定したCGT薄膜のHAXPES(Hard X-ray photoelectron spectroscopy, 硬X線光電子分光)スペクトル(a)と、第一原理計算(DFT)コードWIEN2k⁽⁴⁾によって計算したCGT結晶の価電子帯の状態密度(b)である⁽⁵⁾。結晶膜とアモルファス膜で価電子帯のスペクトルは概ね類似しているが、結合エネルギーが4eVあたりで結晶相のピークが顕著にシャープになっていることがわかる。第一原理計算の結果と照らし合わせると、そのエネルギー領域は主にTeのp軌道とCuのd軌道によって構成されていることがわかった。ここで、CGTの結晶構造に着目すると、どの元素も四配位結合をしており、カチオンサイトをCuとGeが2:1の割合で、アニオンサイトをTeが占有していることがわかる(図2(b)挿入図)。このような遷移金属元素(Cu)とカルコゲン元素(Te)を含むカルコゲナイド系化合物半導体において、結晶構造に依存して遷移金属のd軌道とカルコゲンのp軌道が相互作用することが報告されている(p-d相互作用)⁽⁶⁾。遷移金属が四配位している場合、結晶場理論によりd軌道から分裂した e_g , t_{2g} のうち、 t_{2g} がTeのp軌道と相互作用し結合軌道(C)、反結合軌道(A)を形成し、対称性からp軌道とは相互作用できない e_g が非結合軌道(B)として残る(図2(b)下図)。(a)のHAXPESの結果、このCuのd軌道の結合軌道(C)が結晶化に伴い顕著に

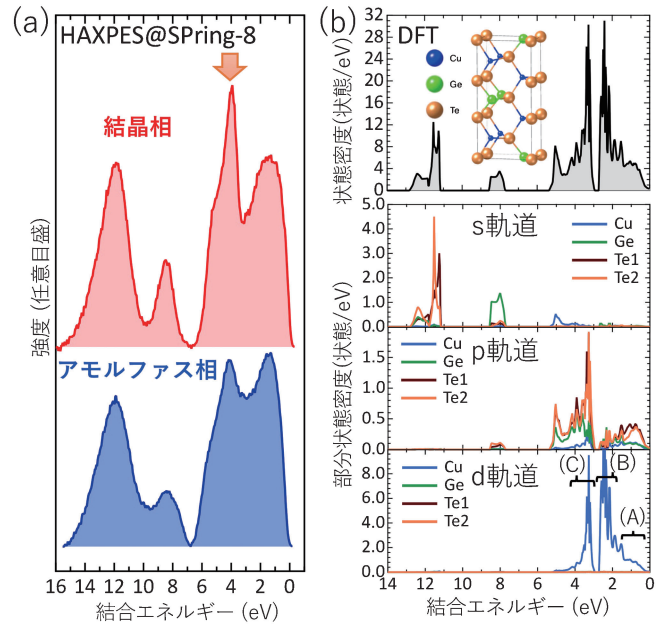


図2 (a) HAXPESによる Cu_2GeTe_3 薄膜のアモルファス、結晶相の価電子帯スペクトル。(b)第一原理計算による結晶相の状態密度の計算結果。上から全状態密度、s軌道、p軌道、d軌道の部分状態密度⁽⁵⁾。Copyright (2017), American Chemical Society. Reprinted with permission.

シャープになっていることがわかる。このように、遷移金属を含む相変化材料において、アモルファス-結晶の相変化でd軌道の電子が重要な役割を担っていることを実験・理論により確認した。ここで、Ge-Sb-Te系材料のHAXPESの実験によると、価電子帯のスペクトル形状は大きくは変化しないことがわかっており⁽⁷⁾、p電子を主とする既存相変化材料と、本提案の遷移金属相変化材料では本質的に相変化に伴う結合変化が異なることを示唆している。

このように、p電子主体の従来型相変化材料と比較して、遷移金属相変化材料はd電子が結合に関与していることが示唆された。一方で、そのような結合様式の違いにもかかわらず、PCRAMにとって不可欠な両相の電気抵抗比やデバイスにおけるジュール加熱での繰り返しスイッチングなど、共通した物性を有していることがわかっている⁽³⁾。相変化材料は元々光ディスク用に研究が進んできた経緯があり、アモルファスと結晶相の間で反射率変化が大きいことが必須であった。しかし、電気抵抗変化を原理とする不揮発性メモリには反射率の違いは重要ではなく、多くの材料が不十分な反射率変化という理由で見過ごされてきていた。そこで、これまで検討されてこなかった材料群の中で、特にアモルファスの耐熱性向上に効果的と考えられた遷移金属を含む $\text{X}_{\text{TM}}\text{-Ge-Te}$ および $\text{X}_{\text{TM}}\text{-Sb-Te}$ (X_{TM} : 遷移金属元素)三元系について、データベースを参考に研究を進めた。

計算の詳細について説明する。物質の反射率は、屈折率と消衰係数の光学定数によって決まるが、それらは誘電関数と密接な関係がある。微視的な分子や原子の分極率と巨視的な

誘電率を関連づける式として、クラウジウス・モソッティの関係が知られているが、この式において物質の密度の項が含まれている。つまり、相変化に伴う物質の密度変化が大きければ大きいほど誘電関数の変化も大きくなり、結果として反射率変化が大きくなる。この密度変化が実は PCRAM にとっては厄介である。なぜなら、相変化材料は一つ一つのメモリセル内で電極金属や絶縁体などに周囲を囲まれた状態である。実際、アモルファスと結晶相の密度の違いが応力として蓄積し、最終的にデバイスの故障につながることを報告されている⁽¹⁰⁾。すなわち、アモルファスと結晶相はできるだけ密度の変化が小さい方が望ましい。一方で、そのような材料は反射率変化も小さいため、光ディスクには相応しくない。このことから、光ディスクと PCRAM で、似ているようだが実は材料探索の基準が異なることがわかる。

目的はアモルファス相(a)と結晶相(c)の密度変化($(\rho_c - \rho_a)/\rho_a$)がなるべく小さい材料を探すことである。クラウジウス・モソッティの関係を拡張することで密度変化は反射率変化($(R_c - R_a)/R_c$)と相関があることが期待される。ここで、テルライド系の化合物のアモルファス相は、組成や構成元素にほとんど依存せず、可視光の波長域では反射率(R_a)がほぼ一定であることが多くの材料の実験から経験的にわかっている⁽⁸⁾。そのため、必要なのは結晶相の反射率(R_c)の

みであるが、これは結晶構造さえわかれば第一原理計算によって計算することができる。様々な $X_{TM}\text{-Ge(Sb)-Te}$ 三元化合物の計算結果を、報告のある実験値とともに図3に示した。このように、多くの材料において、密度変化と反射率変化が線形な関係を示していることが見て取れる。PCRAM にとってはなるべく小さな密度変化が求められる。その観点に基づくと、 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ という化合物が最も小さな密度変化を示すことが示唆された。実際にこの材料を作製し、相変化過程やメモリ特性を調査した結果、PCRAM 材料として優れた特性を示すだけでなく、非常に興味深い物性や現象を示すことが明らかになってきた⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。本 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 材料の詳細については、主たる研究者である畑山による記事を楽しみにしたい。このような従来と異なる視点に基づく材料探索によって、今後益々興味深い遷移金属カルコゲナイド材料が発見されることを期待している⁽¹³⁾。

3. 層状相変化材料

著者が取り組んでいるもう一つの材料系は、層状の相変化材料である。ここで言う層状物質とは、一原子から数原子程度の共有結合した層が、ファンデルワールス力によって弱く結び付けられた構造を有する物質である。最も一般的な相変化材料 Ge-Sb-Te 三元合金において、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ の擬二元組成ラインが一番良く使われているが、その端の二元化合物である Sb_2Te_3 が層状物質である。 Sb_2Te_3 の結晶構造を図4(a)の挿入図に示す。 Te-Sb-Te-Sb-Te が一つのユニットとなり、この五原子層がファンデルワールスギャップによって分け隔てられている。このように、 a, b 軸方向と c 軸方向で高い異方性があることが見てとれる。最近、この Sb_2Te_3 ともう一端の化合物である GeTe を原子レベルで交互に積層させた、いわゆる超格子型の相変化材料が低消費電力で動作するため注目を集めている⁽¹⁴⁾。なお、本超格子型相変化材料では、いわゆる従来のアモルファス-結晶ではなく、結晶-結晶間の相転移を利用している。この $\text{GeTe/Sb}_2\text{Te}_3$ において、半導体製造の汎用手法であるスパッタ法を用いて、いかに高い配向性を持たせながら成膜できるかがデバイス特性を決める上で重要である。著者は、様々な成膜条件で薄膜を作製し、X線回折(XRD)法にて分析を行った結果、極めて高い配向性を有する Sb_2Te_3 薄膜の作製手法を見出した。図4(a)はA~Cの異なる三条件で作製した Sb_2Te_3 薄膜のXRD結果である。すべて50 nmの厚さである。強度の違いを除けばどの膜も(00X) ($X=3, 6, 9, \dots$)のピークのみ観察されることから、 c 軸が面直方向に、言い換えればファンデルワールスギャップが基板表面に平行に成膜されていることがわかる。これは、異方性構造に起因して、表面エネルギーの低いファンデルワールス層の Te 終端面を出したい特性を反映しているものと考えられる。このように、層状物質では弱いファンデルワールス力の存在によって、いわゆる基板と膜のエピタキシャル関係が満たされていなくても layer-by-layer 成長できることが知られており、ファンデルワールスエピタ

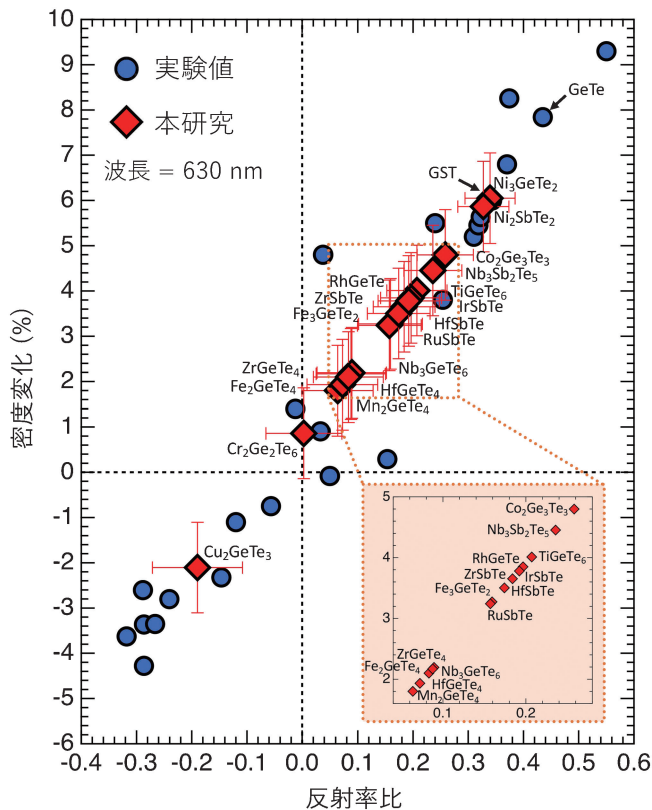


図3 様々なテルライドのアモルファス-結晶相間の密度変化と反射率変化の関係⁽⁸⁾。実験値は文献⁽⁹⁾。Copyright (2019), The Japan Society of Applied Physics.

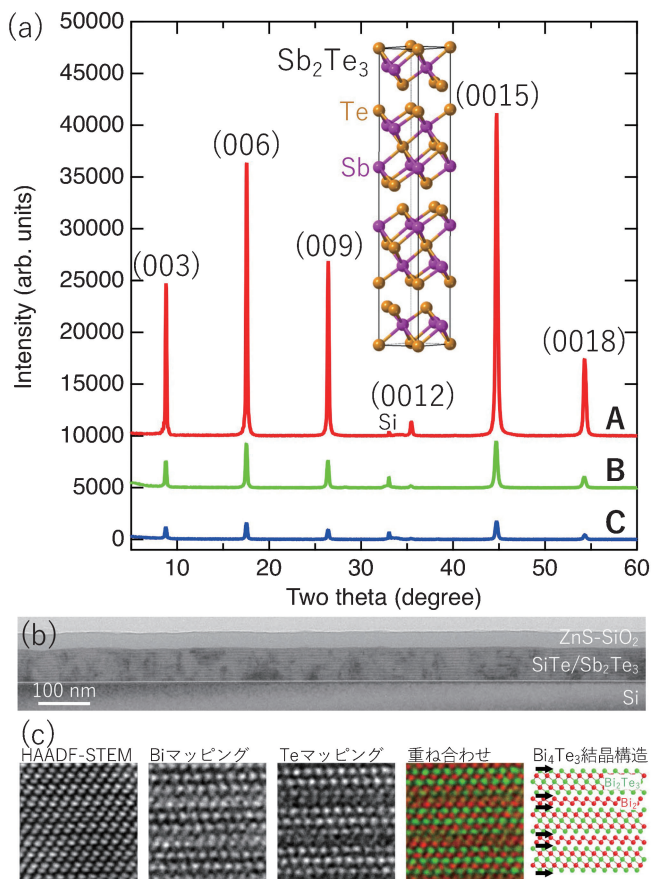


図4 (a)異なる条件で作製された Sb_2Te_3 薄膜の XRD 結果. (b) $\text{SiTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ の断面透過顕微鏡組織⁽¹⁹⁾. (c) Bi_4Te_3 の HAADF-STEM 像と組成分析マッピング⁽²⁰⁾. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

キシと呼ばれる⁽¹⁵⁾. しかし、今回の結果はファンデルワールスエピタキシーだけでは説明できず、成膜条件の違いで非常に敏感に X 線回折強度が左右されることがわかった. それぞれの成膜条件だが、A は、はじめに 3 nm の膜を室温で成膜し、その後成膜装置内で 230°C に昇温・加熱しながら 47 nm を成膜したものである. ここで、室温で成膜した 3 nm 膜はアモルファス相であり、装置内で加熱されることにより結晶化する. この初期の極薄膜層をシード層と称する. B は、230°C で 50 nm 成膜したものである. 230°C の *in situ* 成膜では、結晶化と膜成長が同時に進行する. C は、室温で 50 nm 成膜してから 230°C まで加熱し結晶化させたものである. A の、シード層を低温で成膜してから、残りの膜を高温で成膜する手法を二段階成膜法と呼んでいる⁽¹⁶⁾. 二段階成膜法では、アモルファス状態の極薄膜が装置内で加熱されていく過程で、優先的に Te の終端面を表面に出しながら結晶化が進行していくと考えられる. そのような Te の終端面が存在すると、高温で成膜する際、スパッタによって基板に飛んできた新たな原子は、シード層の結晶方位に揃って layer-by-layer に結晶化が進行するので、高い配向度が得られる. 一方、はじめから 230°C に加熱されていると、基板に

到達した原子や原子群が逐次的に結晶核生成・成長し、十分な下地が完成する前に原料は連続的に供給されるため、膜全体としては結晶粒が小さく、品質の向上につながらない. また、室温で 50 nm の厚さまでアモルファス膜を成膜してから熱処理を施すと、成膜させながら加熱・結晶化させるときに比べて原子の動きに対する拘束が強く、また、膜内の至る所で核生成してしまい、十分な品質を持った結晶膜にはなることができない. ここでは紙面の都合上、成膜の温度に関する違いを示したが、それ以外にもこれまで基板や下地材料が成膜に及ぼす影響や⁽¹⁷⁾、スパッタターゲットの組成による膜質の違いなども明らかにしており⁽¹⁸⁾、単純と思えるスパッタによる成膜でも、結晶化といった現象や配向性といった構造由来の特徴を最大限に引き出すためには、材料学的見地から細やかなチューニングが必要であることを学んだ.

この手法は Sb_2Te_3 薄膜だけでなく、 Sb_2Te_3 を構成要素とする超格子膜や、類似の組成である Bi-Te 系の化合物の成膜にも適用可能な汎用性の高いものである. 図 4(b) は SiTe (1 nm) / Sb_2Te_3 (4 nm) という超格子構造の断面 TEM (Transmission electron microscopy, 透過電子顕微鏡) 像である⁽¹⁹⁾. コントラストは方位の異なる結晶粒によるもので、面内方向には回転の自由度が存在することを示唆しているが、 SiTe と Sb_2Te_3 の原子番号差に起因する濃淡のラインが少なくとも観察領域全域 (1.2 μm) にわたって基板に平行に観察されている. 図 4(c) は二段階成膜法により作製した Bi_4Te_3 薄膜の断面 HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning TEM, 走査透過電子顕微鏡法の円環状検出器による暗視野法) 像と EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy, エネルギー分散型 X 線組成分析法) マッピングの結果である⁽²⁰⁾. HAADF-STEM 像で黒いコントラストのところは原子が存在しないところ、すなわちファンデルワールスギャップである. Bi_4Te_3 は Bi_2Te_3 の五原子層と Bi_2 の二原子層がファンデルワールスギャップを介して交互に積み重なった構造をしており (図 4(c) 右), 原子レベルの EDX 組成分析マッピングでも鮮明に原子の並びが観察されている. Sb_2Te_3 はじめ、 Bi_2Te_3 や Bi_4Te_3 は代表的な熱電変換材料であり、さらに最近では強いスピン軌道相互作用に起因したトポロジカル材料であることも知られており、様々な応用へと注目されている電子材料である. スパッタ法という汎用性のある方法で高い配向性をもった薄膜が作製できることは、種々のデバイス応用を検討する上で極めて重要であると考えている.

最後に、 $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超格子型相変化メモリにおける電気抵抗変化の起源に関する一考察を述べる. 元々、この超格子では Ge 原子の局所構造変化によって低消費電力動作が可能であるという理論コンセプトのもと設計、作製され、実際のデバイスで動作実証されてきた⁽²¹⁾. しかし、その後、世界中のグループから、実際にできている超格子膜は当初想定していた構造よりも複雑であることが指摘され始めた⁽²²⁾. そこで、それでは二つの状態における電気抵抗の差を生み出す要因は何であるか、という疑問が沸き起こり、様々なモデ

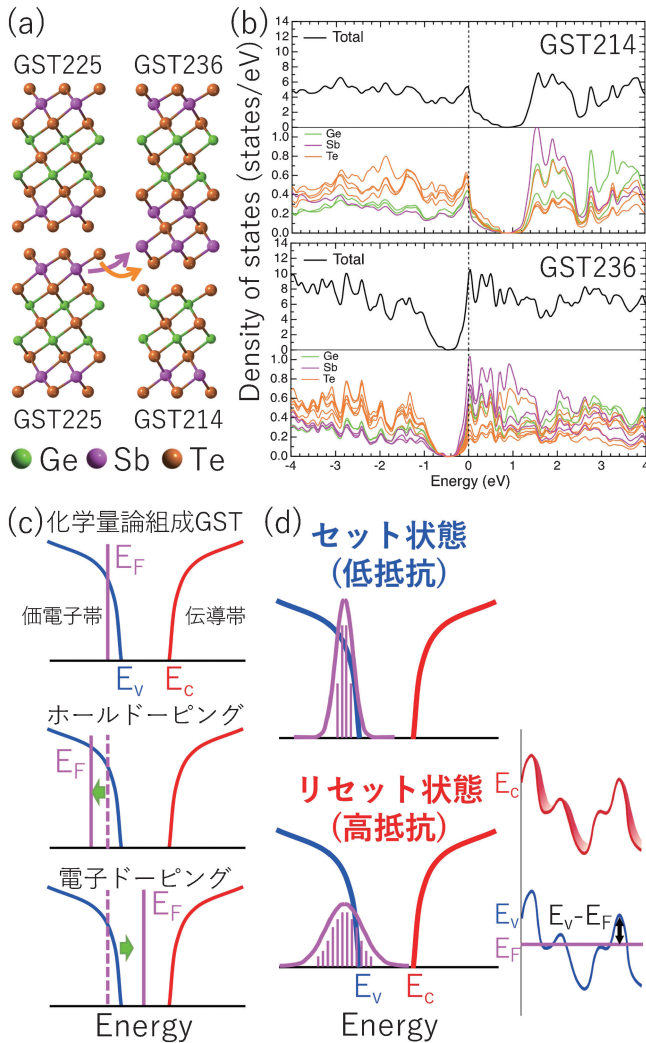


図5 (a)二つの $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225)層における二層スイッチングモデル. (b) GST214と GST236の電子状態密度. (c) GST組成によるフェルミレベル (E_F)の変化. (d)セット, リセット各状態における E_F 分布. Reprinted from (27), with the permission of AIP Publishing.

ルが提案されている^{(23)–(26)}. ここでは著者の提案したモデルについて説明する⁽²⁷⁾. 実験的によく観察されている現象が、二つのファンデルワールスブロックの間で、二原子層が一つのブロックからもう一つのブロックへと切り替わることである(図5(a)). その結果、組成の局所的なばらつきが生じる. 例えば典型的な $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225)を結合に寄与する p 軌道の対電子の数のバランスで考えると、 $(+2) \times 2 + (+3) \times 2 + (-2) \times 5 = 0$ となる (Ge, Sbはカチオンサイトであるので電子を放出するという意味で+, Teは逆にアニオンなので-の符号がつく). つまり総電荷は0である. しかし, GST214で同じ計算を行うと-1, GST236は+1となる. すなわち, それぞれ電子が少ない組成, 多い組成となる. 実際, これら二つの化合物について電子状態密度を第一原理計算で計算すると, 図5(b)のように GST214ではフェ

ルミレベル ($E_F = 0 \text{ eV}$) が価電子帯内部, すなわち p 型半導体的に, GST236は伝導帯に来る (n 型) ことがわかった.

Ge-Sb-Teの化学量論三元化合物において, $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ の擬二元ライン上にあれば電荷は0になるが, ひとたび組成がラインからずれると, アンチサイト欠陥が生じ, 電荷中性条件を満たすため電子またはホールを生成する. それにより多数キャリア濃度が大きく変動され, E_F のシフトを引き起こす(図5(c)). ここで, 化学量論組成の GST 結晶では, Geの空孔の形成エネルギーが極めて低く, 不可避免的に大量のホールを産み出すことで縮退した p 型半導体になることが知られている^{(28)–(29)}. すなわち, E_F は価電子帯上端にあると考えられている. そこに局所的な組成変動によってホールがさらにドーピングされれば E_F は価電子帯内部へシフトするが, 電子濃度が増すと, すでに存在したホールと補償するため, E_F はバンドギャップ内にシフトする. これは抵抗の上昇を招く. 実際の超格子では様々な組成のファンデルワールスブロックが膜全体に存在し, それらを総合してデバイスの抵抗値が決まる. セット状態は低抵抗状態であるが, この場合, 超格子膜全体にわたって化学量論組成を有するブロックが存在するため, 膜全体としての E_F の分布は小さく, 価電子帯上端に集まっている(図5(d)上). 一方, 比較的高い電圧パルスによって実現される高抵抗状態(リセット)では, 組成ずれを起こしたブロックが多数形成されていることから, E_F の分布は広がる(図5(d)下). そして, 一部はバンドギャップ内部にまでも進展する. 系全体として E_F は一定の値をとるため, 伝導帯端 (E_C)と価電子帯端 (E_V)が図5(d)右下に示すように変化すると考えられる. これはまさにアモルファス半導体のような不規則系の物質のバンド構造を彷彿とさせるものであり, これが高抵抗の原因なのではないかと考えている. 世界的にも未解決のトピックとして未だに議論が続いているが, 今後現象を包括的に説明できるモデルの構築に役立てればと期待している.

4. まとめと今後の展望

以上, 著者が取り組んできた材料について説明した. 不揮発性の相変化メモリ用の材料研究をベースとしていたつもりだったが, 俯瞰するといかに様々な研究テーマに発散していたことが自覚できた. 自分でコントロールしていたつもりが, 実は材料に導かれていたと感ずることもできる. 実際, 2の遷移金属相変化材料と3の層状相変化材料の研究を融合した形で, 最近では遷移金属層状カルコゲナイドという物質に注目している. MoS_2 や WTe_2 といった遷移金属ダイカルコゲナイドという物質群が, 近年盛んに研究されているが, その特徴の一つが, バルクからモノレイヤー (ML) にすると間接遷移から直接遷移型の半導体に変化することである. 著者は, 全くの別の研究から偶然 HfGeTe_4 という三元の遷移金属層状テルライドを発見し, バンド計算を行った結果, 図6に示すように, この物質もバルクでは間接遷移だが, モノレイヤーにすることで直接遷移化することを三元化合物で初

