

次世代メモリ(PCRAM:Phase Change RAM)用材料
GeSbTe-薄膜へのドーピングによる相変化メカニズムの解明(II)
The elucidation of phase change mechanism by doping to
GeSbTe-thin film for next generation memory
(PCRAM: Phase Change RAM) materials(II).

町田 英明^a, 浜田 せいち^b, 堀池 喬文^b, 立花 福久^b, 小瀬村 大亮^b,
大下 祥雄^c, 小椋 厚志^b
Hideaki Machida^a, Seichi Hamada^b, Takafumi Horiike^b, Tomohisa Tachibana^b, Daisuke Kosemura^b,
Yoshio Ohshita^c, Atsushi Ogura^b

^a東京大学, ^b明治大学, ^c豊田工業大学
^aThe University of Tokyo, ^bMeiji University, ^cToyota Technological Institute

次世代メモリ(PCRAM:Phase Change RAM)用材料GeSbTeのCVD薄膜の相変化に与える不純物(窒素)ドーピングの役割を解明するために、スパッタにより作製した試料のSb及びTe-K端のEXAFS測定を行った。N:10%ドーピングでは、アモルファスにより近くなるが、20%においては、構造が大きく異なっていると思われる。Sb、TeがNと結合したために、Ge、Sb、Te間の結合が切れた可能性がある。アニール比較では、N:0%では、アニール後、全て低エネルギー側にシフトし、それぞれの各ピーク値も減少した。N:0%においては、350°Cアニールによって結晶化したと思われる。

キーワード： 相変化メモリ、GeSbTe、窒素(N)ドーピング

背景と研究目的：

次世代メモリには、大容量・高速・不揮発性という三大要素が求められる。携帯型オーディオプレーヤーなどの進化に伴って、その記憶媒体としての大容量不揮発性メモリの市場が拡大しているが、従来の浮遊ゲートに電荷を蓄えるメモリには限界がある。浮遊ゲートに代わる電荷保持媒体として絶縁膜を利用することも注目されているが、飛躍的進歩のために新しい動作方式を用いる不揮発性メモリの検討が始まっている。MRAM (磁気抵抗変化)、PCRAM (相変化)、RRAM (抵抗変化)などが代表例である。RRAMは1ビット当りの面積、消費電力、高速性等で、他のメモリより優れているが、原理にまだ未解明な部分がある。MRAMは無制限のサイクルと超高速切り替えが見込めるが、半選択ディスタープの問題、及びスイッチング磁界は形状サイズでスケールしないため最小セルサイズに問題が残され市場棲み分けが懸念されている。PCRAMはカルコゲナイド材料からできており、ジュール加熱法によって高抵抗の非晶相(クエンチング)と低抵抗の結晶相(結晶化)の相変化を利用している。MRAMとは逆に、セルサイズで微細化でき、フラッシュメモリで微細化の限界が予想される25nmノード以降でも、さらなるセルサイズの微細化が推測される。PCRAMへの強い関心により、現在開発中の代替メモリ技術の中で最も進んだ技術となっている。PCRAMにとって主たる課題は、「フェーズチェンジ要素をリセットするのに高電流が必要(1セル当たり1mA程度)である事」と「長いセット時間」にある。課題の高電流と長いセット時間については不純物ドーピングによる材料開発が有望である。GST膜の相変化メカニズムに関して、

木村らは、スパッタ製膜によるGST膜の相変化をGT(GeTe)と比較して評価し、GSTで相転移速度が速い理由を突き止めた。すなわち、1)非晶質相において偶数(4,6,8,10)環が支配的であること、2)結晶相において点欠陥(原子空孔)が存在することに起因することを明らかにした[1]。しかし、PCRAM応用にはさらに早い相変化と、非晶質/結晶状態での大きな抵抗差が望まれる。この目的を達成するために、GST膜にNなどの不純物をドーピングすることが試みられているが[2]、不純物が相変化に果たす役割は未だ定かではない。一部、スパッタ法により作成されたGST(N-doped)薄膜のGe-K端のEXAFS測定によって、Geの周囲にGSTに含まれるNの一部が配位していることが報告されているが[3]、その他のNの存在状態はいまだ不明である。

今回の実験ではスパッタ法により作成した試料およびCVDにより作成した試料のSb-K、及びTe-K端のEXAFS測定を行い、窒素ドーピング有無、アニール有無によるスペクトルの変化を調べ、膜中の結合状態、結晶状態について考察する。

実験：

測定試料は、スパッタ法により作製したGST膜であり表1の試料を準備した。

表1. 測定試料

試料番号	成膜方法	N ドープ	アニール
1	スパッタ	0%	なし
2	スパッタ	10%	なし
3	スパッタ	20%	なし
4	スパッタ	0%	350□
5	スパッタ	10%	350□
6	スパッタ	10%	400□

Sb-K 端、Te-K 端について、He 転換全電子法によって試料の測定を行った。

結果および考察：

結合距離R(A)について下記データが得られた。

Sbに注目すると、Sb-Teピークは、Nドーピング0と10%はあまり変わらなかったが、20%だけ大きく減少していた。よって20%の時は構造が大きく変わっている可能性がある。R=1.5Åは、Sb-Nピークの可能性がある。その場合、SbがNと結合したため、Teとの結合が切れた可能性があると思われる(図1)。Teに関しては、Nドーピング量が増えるにつれ、Te-(Ge,Sb)ピーク値が増加している(図2)。各ピーク値は参考文献[4]を参照した。

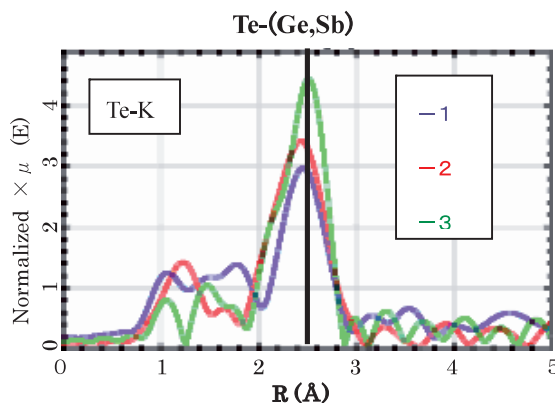
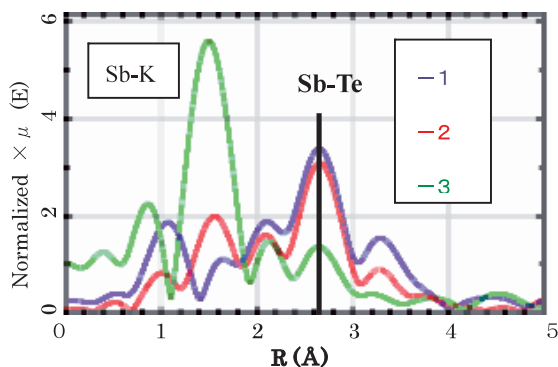


図1. 結合距離 Sb-Teピーク、N:ドーピング量比較

図2. 結合距離 Te-(Ge,Sb)ピーク、N:ドーピング量比較

一方、アニール処理によって、Sb-Teピーク値が減少した。(図3)。アニール後Te-(Sb,Ge)ピークが減少した。(図4)。

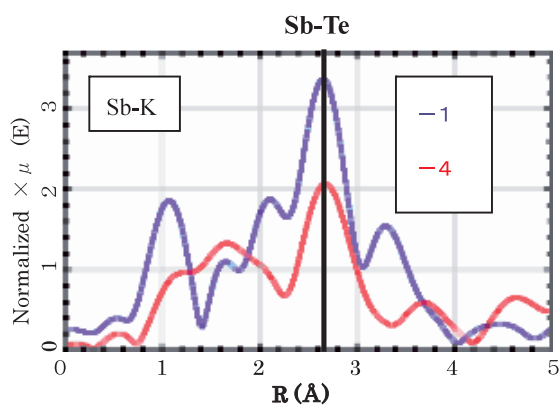


図3. 結合距離 Sb-Teピーク、アニール比較

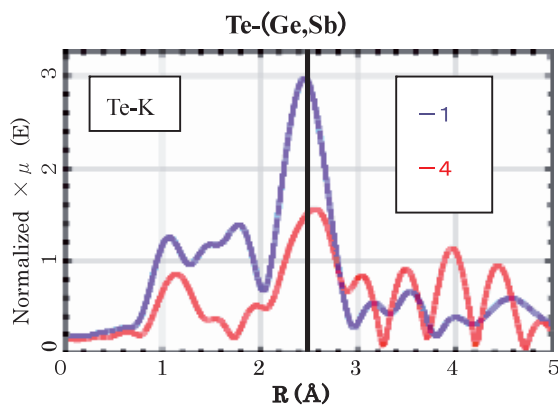


図4. 結合距離 Te-(Ge,Sb)ピーク、アニール比較

今後の課題：

まだ、解明できていない部分が多く、今後 XPS、RBS 他の分析手段と組み合わせて、より確実な結果を得たい。また、CVD 成膜による GeSbTe 膜との比較検討も必要である。Ge K 端の EXAFS 測定結果については課題番号 2009A1852 にて報告。

参考文献：

- [1] Shinji Kohara, Kenichi Kato, Shigeru Kimura 他, Appl. Phys. Lett. 89, 201910 (2006).
- [2] S. Privitera 他, Appl. Phys. Lett. 85, 3045 (2004).
- [3] Youngkuk Kim 他, Appl. Phys. Lett. 92, 061910 (2008).
- [4] A. Kolobov, R. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, and T. Uruga, Nat. Mater. 3, 703 2004.