

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(I)
The elucidation of phase change mechanism by doping to
GeSbTe-thin film for next generation memory
(PCRAM: Phase Change RAM) materials(I).

町田 英明^a, 浜田 せいち^b, 堀池 喬文^b, 大下 祥雄^c, 小椋 厚志^b
Hideaki Machida^a, Seichi Hamada^b, Takafumi Horiike^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(窒素ドーピング0%,10%)のas depoと350,400°Cアニール、及びCVDにより作製した試料のGe-K端のEXAFS測定を行った。スパッタ膜でGe-N,Ge-Ge,Ge-Teのピークが観測されたが、CVD膜ではこれらのピークは観測されず構造に違いがあることが判った。スパッタ膜では、窒素の添加の有無およびアニールの有無による構造変化が観測された。

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1 mA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Ge-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	図 1,2 中の番号と色
1	スパッタ	0%	なし	1.txt
2	スパッタ	10%	なし	2.txt
3	スパッタ	0%	350℃	3.txt
4	スパッタ	10%	350℃	4.txt
5	スパッタ	10%	400℃	5.txt
6	CVD	0%	なし	6.txt

始めに Ge-K 端の EXAFS 測定をおこなった。He 転換電子収量法によって試料の測定を行ったが、試料からの Diffraction の影響で良好なデータが得られず本来の信号ではない物が出てしまったため、蛍光 X 線収量法に変更して測定を行った。

結果および考察：

結合距離 R(A)について(表 2、表 3、図 1)

図 1、および表 2、表 3 に示した Ge-Ge、Ge-O(N)などのピークの帰属は参考文献 3 による。Ge-Te (四面体) はアニール後、ピーク値 $\{x | R\}$ が下がった。Ge-Ge ピークもアニール温度の上昇につれて、減少した。Ge-O(N)ピークは、アニール温度が上昇するにつれ、ピーク値が増加した。CVD 膜では 4 つのピークが 1 つもなく、スパッター膜とは全然違う距離(2.2 Å)にははっきりとしたピークが 1 つだけあった。

Ge-Ge は Ge クラスタを構成していて、スパッタ成膜中には他元素との反応は少ないが、高温アニールによる結晶化プロセス中には、Ge クラスタが何らかの反応によって開裂し、そのためにピーク強度が弱くなったと思われる。

Ge-O(N)結合は粒成長の抑圧につながるという結果が報告されている[3]。N 添加量 10%の試料において、Ge-O(N)ピークがアニール温度上昇につれ増加した事は窒素の添加の効果に期待が持てる結果である。

表 2. R(Å)

	Ge-O (Ge-N)	Ge-Ge	Ge-Te (四面体)	Ge-Te (八面体)
1	1.29	1.98	2.45	3.05
2	1.38	2.03	2.43	3.13
3	1.36	2.18	2.59	3.00
4	1.42	1.99	2.42	3.03
5	1.38	2.07	2.46	3.05

表 3. ピーク値 $|\chi|$ (R)

	Ge-O (Ge-N)	Ge-Ge	Ge-Te (四面体)	Ge-Te (八面体)
1	10.32	4.93	8.22	2.41
2	6.83	3.93	9.89	1.61
3	5.08	0.92	1.97	1.22
4	8.27	2.78	5.35	3.74
5	9.64	1.51	4.95	2.57

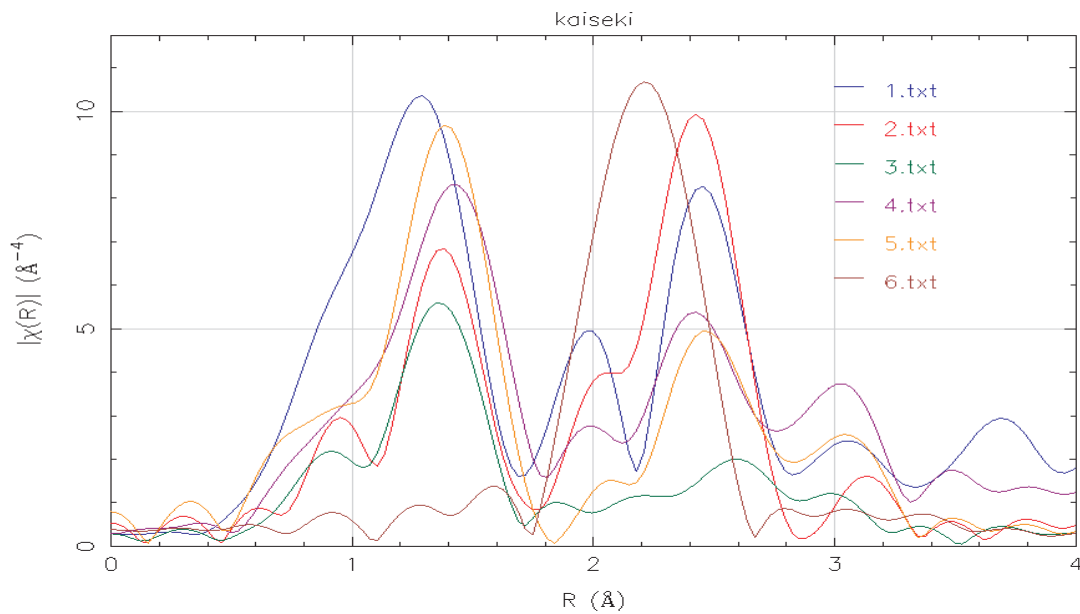


図 1. 結合距離 R(Å)

K-edge energy E(eV)について

図 2 において、アニールなしでは、N ドープ量を増加させると、edge-jump energy のピークが高エネルギー側にシフトした。350°Cアニールにおいても、N ドープ量を増加させると edge-jump energy のピークが高エネルギー側にシフトした。

N:10%の時、アニールなしと 350°Cアニールを比較すると、アニールによって edge-jump energy のピークが高エネルギー側にシフトした。参考文献[3]でも 320°Cまでは、アニール温度が上昇すると、edge-jump energy のピークが高エネルギー側にシフトしている。しかし、今回の 350°C~400°C の領域においては、顕著なシフトは見られず、350°C以上では大きな構造変化をしていない可能性があると思われる。

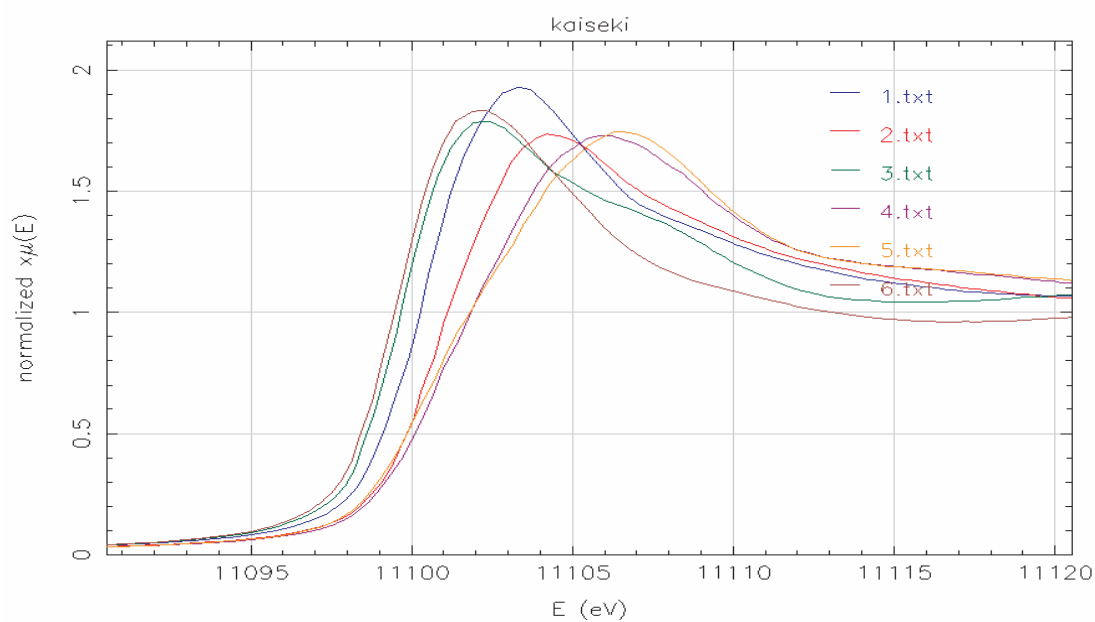


図 2. Ge K-edge energy E(eV)

今後の課題：

まだ、解明できていない部分が多く、今回は Ge-K 端だけの測定としたが、次回の XAFS では Sb、Te-K 端の測定を行い、今回の結果と合わせて GST 膜の解析・考察を行い成果の発表につなげたい。Sb、Te の結果は課題番号 2009A1933 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).