



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
フォトンファクトリーの産業利用促進
利用報告書

課題番号： 2012I010

研究責任者： 大柳孝純 超低電圧デバイス技術研究組合

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-8A、8B

利用期間： 2013年2月～2014年2月

超格子型相変化膜の XRD による構造解析
Structural Analysis of superlattice phase change materials using XRD

大柳孝純、北村匡史

Takasumi Ohyanagi, Masahito Kitamura

超低電圧デバイス技術研究組合
Low-Power Electronics Association & Projects

アブストラクト：

超格子型相変化膜の 400°C という高温環境下での挙動を調べるために、放射光を用いた X 線回折測定 (XRD : X-Ray Diffraction) を実施した。その結果、 $2\theta < 10^\circ$ の範囲に超格子構造を反映した XRD ピークの存在を確認し、またこのピークが 400°C の高温下でも測定することができた。従って、超格子型相変化膜は 400°C でも超格子構造を保持していることが確認できた。

英文アブストラクト

We performed XRD analysis of the superlattice films using phase change memory under high-temperature such as 400°C. We examined the XRD peaks under $2\theta < 10^\circ$ which was assigned as a result of the superlattice structure and we also measured these peaks at the temperature of 400°C. We confirmed that the superlattice structure was kept at 400°C.

キーワード： XRD、相変化メモリ、超格子膜、 Sb_2Te_3 、GeTe

1. はじめに： データセンターでのデータ量の爆発的な拡大が予測されている。その結果、ストレージデバイスの消費電力拡大、冷却のための空調設備の消費電力拡大が将来課題になることから、ストレージデバイスの消費電力削減が強く求められている。現在、データセンターでは HDD が広く用いられているが、固体素子であるフラッシュメモリを利用した SSD への置き換えが順次進んでいる。しかし、フラッシュメモリの性能限界が近付いており、2025 年ごろに予測されているデータセンターの規模では、フラッシュメモリでは対応できない。

そこで、我々は低電力化が可能な相変化メモリとして新しく提案された超格子型の相変化メモリ ([1]) を、データセンターに用いる SSD に搭載することを目的に開発を進めている。このメ

モリは、GeTe と Sb_2Te_3 を交互に成膜した超格子膜中の $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{GeTe}$ 界面に存在する Ge 原子の取る 4 配位と 6 配位の構造変化を、低抵抗状態 (6 配位構造) と高抵抗状態 (4 配位構造) 間の遷移を利用してスイッチング動作を行う。この遷移は Ge 原子の移動のみで起こるため、非常に高速・低消費電力のスイッチングが可能であるとされている。我々の試作では、単体レベルではあるが、フラッシュメモリを用いた場合と比較して消費電力量を 1/10 に削減可能であることがわかり、実用化が達成されれば省エネルギーに大きく貢献することが期待される。

現在広く用いられている相変化メモリは、結晶と非晶質の遷移を利用している。すなわち、結晶は低抵抗であり、非晶質は高抵抗であることから、この抵抗差を "0"、"1" にあてはめ

ることにより、メモリ素子として利用している。この遷移の際には、材料は溶けている。すなわち、結晶相が熱により溶けて急冷されることで非晶質になり、非晶質相は熱により溶けて急冷されることで結晶になる。一方、上述したように超格子型の相変化メモリは、原子の遷移を利用していることから、溶けない遷移が特徴であり、この特徴により、高速スイッチング及び高集積化が可能になる。

そこで、この「溶けない」特徴を直接示すことは、超格子相変化メモリ実用化において非常に重要である。透過電子顕微鏡では、非常に狭い領域を観察することができるが、デバイス量産では 300mm φ Si ウエハを用いることから、広い領域で、「溶けていない」ことを示す必要がある。本研究では X 線回折を利用することで、超格子相変化膜が「溶けない」ことを示すことを目的に、放射光を利用した X 線回折実験を行った。

2. 実験: トータルで 3 回 (24 時間利用 x3) の XRD 測定を実施した。実施したビームラインは BL8A 及び BL8B である。KEK の BL8 は、イメージングプレートを用いて XRD スペクトルを取得するようになっていたが、我々はイメージングプレートでの XRD 測定の経験がなく、どのようなスペクトルが取得できるかわからなかったため、1 回目の測定では Sb_2Te_3 単膜、 GeTe 単膜及び超格子膜を準備し、XRD 測定を実施し、感触をつかんだ。2 回目の測定では、400°C の高温に加熱した状態で XRD 測定を行うべく、デバイス評価に用いている成膜条件の超格子膜を準備し測定に望んだ。その際、超格子膜中に存在する Te が昇華しやすい材料であるため、表面保護膜として金属膜の種類及び厚さを違えた試料を準備した。しかし、BL8 の加熱対応の試料ステージは粉末試料を対象としたものしか準備されておらず、我々の準備した薄膜の試料での測

定は実施できなかった。そこで、2 回目の測定では、金属膜の種類及び厚さで XRD スペクトルに影響の出ない材料の検討を行った。また、その次の測定に備えるべく、薄膜対応の加熱ホルダーの形状の検討を行った。3 回目の測定では、図 1 に示したような真鍮製の加熱ホルダーを作成し、XRD 測定を実施した。図 2 には、加熱対応の試料ホルダーを実際の測定系にセットした

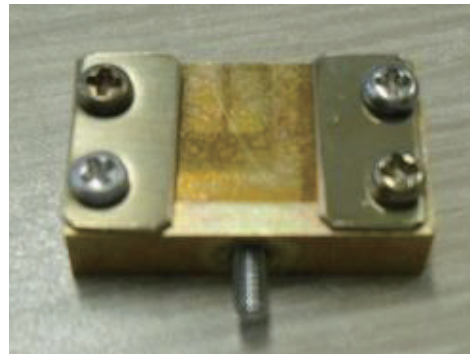


図 1 今回の測定用に作成した加熱対応薄膜用試料ホルダー

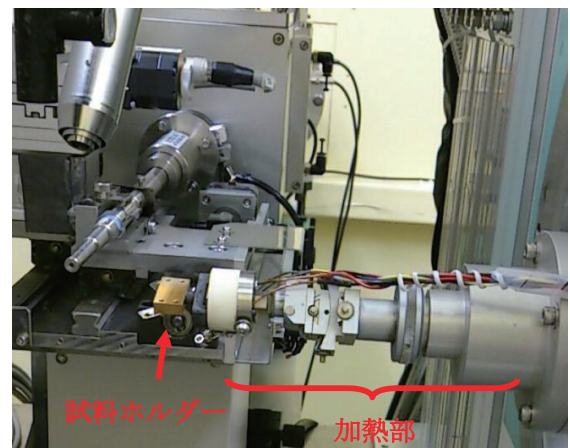


図 2 試料ホルダーを測定系にセットした様子
様子を示した。

超格子膜は、スパッタ法により Si 基板上に $\text{Sb}_2\text{Te}_3=4\text{nm}$ 、 $\text{GeTe}=1\text{nm}$ を 8 回繰り返して成膜した。成膜温度は、240°C である。([2])

X 線のエネルギーは、8.048keV に設定した。

3. 結果および考察: 図3には、室温及び400°Cの加熱環境下で測定した超格子膜のラウエパターンを示した。 ω は $0^\circ \sim 5^\circ$ まで変化させた。

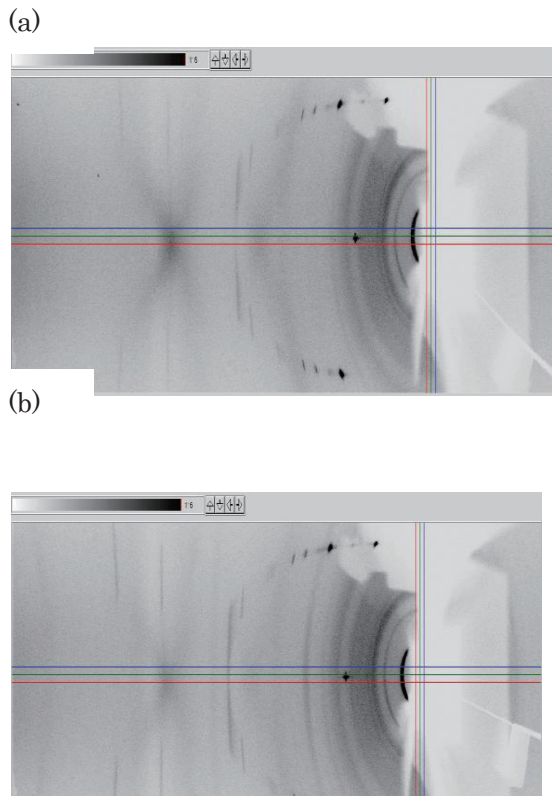


図3 超格子膜のラウエパターン ($\omega=0^\circ \sim 5^\circ$) (a)室温 (b)400°C加熱時

図4には、図3に示したラウエパターンに対して、 2θ -Intensity 変化を施した結果を示した。また、図4(b)は Sb_2Te_3 単膜及び GeTe 単膜に対して測定したラウエパターンに対して、 2θ -Intensity 変換を施した結果を示した。 Sb_2Te_3 単膜及び GeTe 単膜は Si 基板上に 50nm 厚成膜した。NIMS の提供するデータベース([3])で調べると、 Sb_2Te_3 は 1 種類の結晶形しか存在せず、 $2\theta < 10^\circ$ の範囲では $2\theta = 7.5^\circ$ 近傍に(003)反射を持つ。一方、 GeTe は 3 種類の結晶形が存在するが、 $2\theta < 10^\circ$ の範囲ではピークを持たないことが分かった。そのため、単膜測定では膜厚を 50nm と厚く設定したために、表面の凹凸が大きくなり、表面での乱反射等により明瞭なピークが測定で

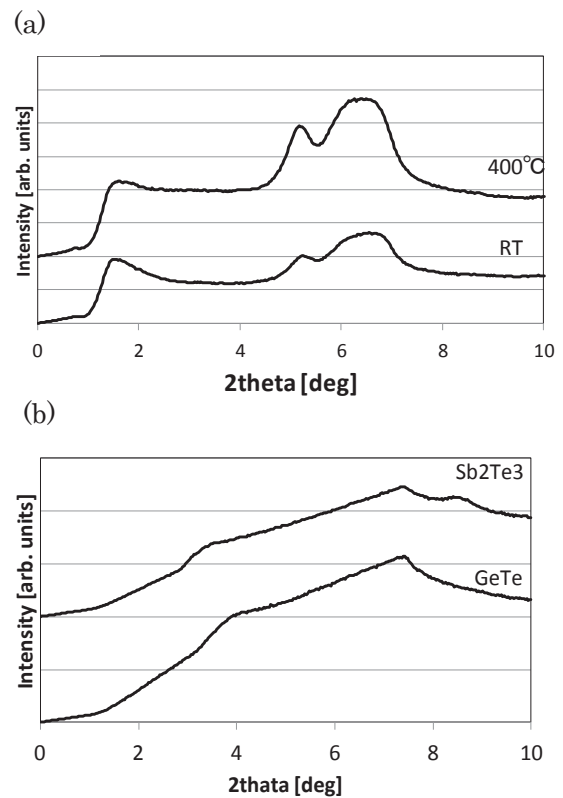


図4 (a)超格子膜の XRD スペクトル (b) Sb_2Te_3 単膜と GeTe 単膜の XRD スペクトル

きなかつたものと考えている。しかし、超格子膜は 4nm 及び 1nm という薄い膜の繰り返し成膜により成膜されているため、表面凹凸は大きくなく、明瞭なピークが測定できていると考えている。

図3に示したように、室温測定時と 400°Cの高温化で測定したラウエパターンに大きな違いは見られていない。また、図4(a)に示した XRD スペクトルでは、 $2\theta \sim 7^\circ$ のピークは Sb_2Te_3 起因の可能性が強いと考えているが、その他のピーク(例えば $2\theta \sim 2^\circ$ 及び 5°)は、超格子膜の周期性を反映したものと考えている。このピークが 400°Cの高温下でも測定されていることから、400°Cの高温下においても超格子構造が保持されているということが確認できたと考えている。

4. まとめ： 超格子相変化膜の 400°C の高温環境下での挙動を XRD 測定で調べた。超格子膜の周期性を反映したピークが $2\theta < 10^\circ$ に測定できることがわかり、またこのピークは 400°C の高温下での XRD 測定でも測定することができた。従って、超格子相変化膜は 400°C で超格子構造を保持することが確認でき、量産半導体プロセスに対し、問題にならないことが分かった。

本結果を受けて、超格子相変化デバイスの集積化検討を行い、従来材料である合金を用いた相変化メモリに対して、電氣的優位性を示すことにより、量産化につなげていきたい。

参考文献

- [1] J. Tominaga et al. ; Jpn. J. Appl. Phys. **47** p. 5763 (2008).
- [2] T. Ohyanagi et al. ; Jpn. J. Appl. Phys. **52** p.05FF01 (2013).
- [3] <http://crystdb.nims.go.jp/index.html>

成果発表状況：

学会・論文発表

- (1) T. Ohyanagi et al. ; Jpn. J. Appl. Phys. **52** p.05FF01 (2013).
- (2) T. Ohyanagi et al. ; IEDM Tech Dig. 30.5 (2013).