

戦略的国際科学技術協力推進事業
日本－ドイツ研究交流
研究課題「エピタキシャル相変化材料の合
成と時間分解構造解析」

研究終了報告書

研究交流期間 平成19年10月～平成23年3月

研究代表者：ポール・フォンス

産業技術総合研究所

近接場光応用工学研究センターチーム長（平成22年3月31日まで）

ナノ電子デバイス研究センターチーム長（平成23年3月31日まで）

ナノエレクトロニクス研究部門主任研究員（平成23年4月より）

1. 研究・交流の目的

インターネット社会要求に応じて、データストレージも巨大化、高密度化、高速化への対応がせがまれてきた。近年、不揮発性メモリは消費電力を低減できる切り札として脚光を浴びており、ハードディスクドライブ等を追い抜く状況にある。中でも相変化メモリと呼ばれる技術は、材料の物理相変化を用いる技術で、フラッシュメモリと違って、高速化と低消費電力化を同時に達成できる次世代の不揮発性メモリとして大きな期待が寄せられている。その理由は、現在主流のフラッシュメモリがその物理的なスケール限界に達し、避けては通れない量子物理学の限界に近づいているためである。一方、相変化メモリはまだまだ物理限界に至っておらず、十分な将来性を秘めていることがわかってきた。このため次世代の不揮発性メモリの最有力候補に上げられている。

相変化メモリの最大の利点は、ナノ秒スケールにおいて二つの物理的な相状態を行ったり来たりすることでメモリ効果が得られ、その状態が数十年単位で維持できることにある。また、相転移によって生じる物理的变化（屈折率や電気伝導度）が、他のメモリ候補に比較して非常に大きく、かつ安定にデータを取り出せる。しかし、従来型の Ge-Sb-Te 系材料を越えて次世代のハイスpek的な相変化メモリを開発する上で、たとえば、300mm シリコンウェハー上への均一膜形成技術、多結晶の制御等、材料の基礎的な研究の必要性も一層高まっている。相変化膜の特性を十分理解することは、今後のより高速で、十分な信頼性をもち、かつより低消費電力で動作する新しい相変化メモリの開発には必須であることは間違いがない。我々の共同研究の目的は正にここにあり、双方の英知を注ぎ込むことで、単結晶の相変化膜をエピタキシャルで成長させ、相変化メモリに隠されたスイッチング現象の本質に迫り、それを解き明かすことにある。

共同研究はドイツと日本で相変化記録膜研究をリードする二つの研究機関、すなわち、産業技術総合研究所の相変化メモリグループとドイツのベルリンにあるポールドルーデ研究所の分子エピタキシャルグループが、エピタキシャル成長させた準安定な相変化膜を成長させ、詳細に構造解析を行うことであった。ドルーデ研究所は分子ビームエピタキシャル法に関するスペシャリストであり、ドルーデ研究所の成膜技術と産総研のもつ相変化記録膜研究に関する長年にわたる技術を結合して、相変化メモリの基礎物理の解明に挑戦した。

2. 研究・交流の方法

本共同研究の最終的な目標は、Ge-Sb-Te 合金の単結晶膜をエピタキシャル法で形成し、相変化メモリ動作、すなわち、アモルファス状態と準安定な結晶状態間の相転移を光学的に解析することにある。単結晶相変化膜は産総研グループの協力の下、ドルーデ研究所で作製された。材料の構造解析は産総研がドルーデ研究所の協力の下、日本で行われた。双方とも年約二回、相手側に滞在し、実験とディスカッションを行った。構造解析で得られた局所構造の解析結果は、すぐに単結晶膜形成にフィードバックされ、成長条件の最適化が行われた。また、下地基板としていくつかの単結晶材料が試された。RHEED を用いた単結晶成長膜の回折パターンを図 1 に示すが、Ge-Sb-Te 膜の結晶の逆格子構造が体心立方格子から出来ており、実空間では面心立方格子を示すことがわかる。

具体的な実験例としては、前もって原子吸着の解離速度を検討した後、GaSb(001)面に格子整合させた $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜を形成した。ドルーデ研究所が所有するBessy-IIと呼ばれるシンクロトロン放射光からのX線ビームを用いて、作製した $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ エピタキシャル薄膜の構造解析を行った。その結果、岩塩構造の中に斜方晶に起因する歪みが局所的に観測され

た。つぎにこの薄膜を高出力フェムト秒レーザー装置を用いてアモルファス化させた。このアモルファス膜を電子線後方散乱法によって観測したところ、この膜を再結晶化させると元のエピタキシャル膜に復元できることがわかった。他方、比較サンプルとして作製した室温成膜によるアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜は、同様なレーザー結晶化過程においては多結晶を示した。これらの結果から、エピタキシャル成長膜のみが超高速結晶化—アモルファス化が可能な $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜であることが確認できた。このエピタキシャル膜は驚くことに、GaSb(001)面に形成される、アモルファス状の一原子層を介しただけで結晶成長することがわかった。また、結晶中に局所的に存在する斜方晶の歪みは基板の表面由来であることも確認できた。エピタキシャル膜は $\langle 111 \rangle$ 面に沿って成長することもわかった。この配向はGaSb(111)面を用いた同様の実験でも確認できた。さらに直近の実験では15%も格子不整合をもつSi(111)面上でもエピタキシャル成長が可能であり、TEM断面では界面は張力を呈するよううねった構造が観測されるだけで、顕著な構造転位(dislocation)は見られなかった。

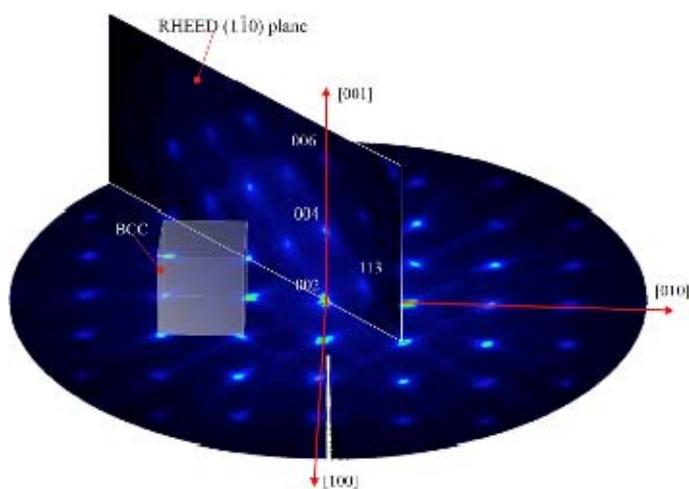


Fig. 1 Reciprocal lattice of a GST film grown on GaSb(001) constructed from different RHEED scans.

3. 研究・交流実施体制

3. 1 日本側

氏名	所属	役職	学位	本研究における役割
(リーダー) Paul Fons	産業技術総合研究所 近接場光応用工学研究センター	チーム長	Ph.D.	構造解析 / 理論計算 / XAFS
(研究者) 富永淳二	近接場光応用工学研究センター	センター長	Ph.D.	光記録、材料科学、相変化材料
A.V. Kolobov	近接場光応用工学研究センター	主任研究員	Ph.D.	カルコゲン材料 / XAFS / 理論計算
X. Wang	近接場光応用工学研究センター	契約職員	Ph.D.	理論 / 熱・光計算
深谷俊夫	近接場光応用工学研究センター	外来研究員	Ph.D.	光学
Robert Simpson	近接場光応用工学研究センター	契約職員	Ph.D.	光学・物質・構造解析
Milos Krbal	近接場光応用工学研究センター	契約職員	Ph.D.	物質・回折・構造解析
	近接場光応用工学研究センター			
	近接場光応用工学研究センター			

3. 2 相手国側

氏名	所属	役職	学位	本研究における役割
(リーダー) Wolfgang Braun	Paul Drude Institute	上級研究員	Ph.D.	M B E 成長
Raffella Carleco	Paul Drude Institute	上級研究員	Ph.D.	M B E 成長

(研究者)				
Vladimir Kaganer	Paul Drude Institute / Nanostructure	上級研究員	Ph.D.	理論
Timur Flissikowski	Paul Drude Institute / Semiconductor Spectroscopy	上級研究員	Ph.D.	分光光学
Frank Gross	Paul Drude Institute / Theory	客員研究員	Ph.D.	DFT、理論
Michael Hanke	Paul Drude Institute / X-ray Diffraction	研究員	M. Sc.	M B E 成長
Ferhat Katmis	Paul Drude Institute / Growth and Kinetics	博士課程学生	M. Sc.	M B E 成長
Peter Rodenbach	Paul Drude Institute / Optics and Structure	博士課程学生	M. Sc.	光学スイッチング、光学
Karthick Perumal	Paul Drude Institute / Semiconductor Spectroscopy	博士課程学生	M. Sc.	M B E 成長
Fabian Gericke	Paul Drude Institute / Semiconductor Spectroscopy	修士課程学生	BS. Sci.	光学スイッチング、光学

4. 研究成果

4. 1 研究成果の自己評価

- 計画以上の成果がでた 計画通りの成果がでた
 計画とは異なるが有益な成果がでた 計画ほどの成果はでなかった
 いずれでもない

4. 2 研究成果の自己評価の根拠

Ge-Sb-Te の準安定結晶相の多結晶膜を用いた研究とは異なり、単結晶でしか見られない多くの物理特性が解明された。相変化メモリに現在用いられている技術とは大きな隔たりがあることが確認できた。産総研では、局在構造や組成、分光分析を通して、Ge-Sb-Te 単結晶膜成長に貢献できた。他方、ドルーデ研究所はその場 X 線結晶解析とエピタキシャル成長に貢献した。単結晶膜の作製において多くの技術的な問題点が発生したが、双方の英知を出し合うことで、単結晶成長に成功することができた。産総研は、特に光記録に関する技術を用いて、Ge-Sb-Te の光学的なスイッチング現象に関する理論と実験的な知識で貢献できた。また成果の一部（光計測に関して）は、Nature Nanotechnology に掲載された。我々はエピ膜と同様な構造が新しい相変化メモリに使用されることを期待している。

4. 3 研究成果の補足

5. 交流成果

5. 1 交流成果の自己評価

- 計画以上の交流成果がでた 計画通りの交流成果がでた
- 計画ほどの交流が行われなかったが成果はでた
- 計画ほど交流成果がでなかった
- いずれでもない

5. 2 交流成果の自己評価の根拠

本研究プロジェクトは、エピタキシャル成長による多結晶でない理想的な相変化膜の物性研究という新しい相変化物性の研究開発法を生み出した。本研究プロジェクトの支援がなければ、産総研もドルーデ研究所双方ともプロジェクトの遂行は不可能であったと確信する。研究と通じて、産総研は相変化膜の単結晶成長に関するメカニズムが把握できたし、他方、ドルーデ研究所はその材料の電子物性や構造物性についての知識を産総研から学ぶことができたと思う。特に最終年度においては、極短パルス光励起に関して新しい知見を得た。これらの成果は、ここ一年中に論文として発表されるだろう。プロジェクトは終了年限を迎えるが、共同研究に関してはまだ数年継続されるだろう。特に、産総研では人工的な超格子構造からなる相変化膜からなる相変化メモリが開発されており、この成果は Nature Nanotechnology に掲載され注目が集まっている。我々はこのような人工的な相変化膜をこれからも研究課題に据え、次世代の相変化メモリへの応用に向けた基礎研究を展開してゆく。

5. 3 交流成果の補足

6. 主な論文発表・特許出願

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	特記事項
論文	W. Braun. Epitaxial Phase Change Materials: Growth and Switching of on GaSb(001)., Mat. Res. Soc. Proc., 2010 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, APR 5-9, 2010.	
論文	W. Braun, R. Shayduk, T. Flissikowski, H. T. Grahn, H. Riechert, P. Fons, and A. Kolobov. Epitaxial Phase Change Materials: Growth and Switching of on GaSb(001). Proceedings of the Materials Research Society 2009 Spring Meeting, pages 177-183, 2009.	
論文	W. Braun, R. Shayduk, T. Flissikowski, M. Ramsteiner, H. T. Grahn, H. Riechert, P. Fons, and A. Kolobov. X. Epitaxy of Ge-Sb-Te phase-change memory alloys. Appl. Phys. Lett., 94(4):041902, 2009.	
論文	W. Braun, R. Shayduk, F. Katmis, T. Flissikowski, H. T. Grahn, and H. Riechert. Epitaxial growth and structure of Ge-Sb-Te phase change materials on GaSb. In Proceedings of the 2009 North American MBE Conference, Princeton University, 2009.	
論文	P. Fons, D. Brewé, E. Stern, A. Kolobov, T. Fukaya, M. Suzuki, T. Uruga, N. Kawamura, M. Takagaki, H. Osawa, and H. T. J. Tominaga. Sub-nanosecond laser-induced structural changes in the phase change material measured by an optical pump/x-ray probe technique. In Proc. Europ. Symp. On Phase Change and Ovonic Science, Zermatt Switzerland, 2007.	

論文	P. Fons, A. V. Kolobov, M. Krbal, J. Tominaga, K. Andrikopoulos, S. Yannopoulos, G. Voyiatzis, and T. Uruga. The phase-transition in GeTe revisited: Local versus average structure. In Proc. Europ. Symp. On Phase Change and Ovonic Science.	
論文	P. Fons, A. V. Kolobov, M. Krbal, J. Tominaga, K. Andrikopoulos, S. Yannopoulos, G. Voyiatzis, and T. Uruga. Phase transitions in crystalline GeTe: Pitfalls of averaging effects. Phys. Rev. B, 82(15):155209, 2010.	
論文	P. Fons, H. Osawa, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Suzuki, T. Uruga, N. Kawamura, H. Tanida, and J. Tominaga. Photoassisted amorphization of the phase-change memory alloy. Phys. Rev. B, 82(4):041203, 2010.	
論文	A. Kolobov, P. Fons, M. Krbal, R. Simpson, S. Hosokawa, T. Uruga, H. Tanida, and J. Tominaga. Liquid GeSbTe studied by extended x-ray absorption. Appl. Phys. Lett., 95:241902, 2009.	
論文	A. Kolobov, P. Fons, and J. Tominaga. Local structure of amorphous Ge–Sb–Te alloys: Ge umbrella flip vs. DFT simulations. Phys. Status Solidi B, 246(8):1826–1830, 2009.	
論文	M. Krbal, A. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, S. Elliott, J. Hegedus, and T. Uruga. Intrinsic complexity of the melt-quenched amorphous memory alloy. Phys. Rev. B, 83(5):054203, 2011.	
論文	M. Krbal, A. V. Kolobov, J. Haines, P. Fons, C. Levelut, R. L. Parc, M. Hanfland, J. Tominaga, A. Pradel, and M. Ribes. Initial structure memory of pressure-induced changes in the phase-change memory alloy. Phys. Rev. Lett., 103(11):115502, 2009.	
論文	R. Shayduk and W. Braun. Epitaxial films for Ge-Sb-Te phase change memory. J. Cryst. Growth, 311(7):2215–2219, 2009.	
論文	R. Shayduk, W. Braun, P. Fons, A. V. Kolobov*, and H. Riechert. Epitaxy of Ge:Sb:Te phase change memory materials. In Proceedings of the International Molecular Beam Epitaxy Conference, Vancouver, Canada, 2008.	
論文	R. Shayduk, W. Braun, P. Fons, A. V. Kolobov, and H. Riechert. Epitaxy of phase change materials. In Deutschsprachiger Workshop für Molekularstrahlepitaxie, 2008. held at ETH Zurich, Switzerland, September 1–2, 2008.	
論文	R. Shayduk, F. Katmis, W. Braun, and H. Riechert. Epitaxial growth and structure of Ge–Sb–Te phase change materials on GaSb. J. Vac. Sci. Technol. B, 28(3):C3E1–C3E5, 2010.	
論文	R. E. Simpson, M. Krbal, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, T. Uruga, and H. Tanida. Toward the ultimate limit of phase change in. Nano. Lett., 10(2):414–419, 2010.	
論文	R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi, and J. Tominga. Interfacial Phase-Change Memory. Nature Nanotech. Advanced Online Publication, July, 2011.	光測定の部分