

セレクトアフリー相変化メモリの創成

東北大学 大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻 双 逸

Creation of Selector-Free Phase-Change Memory

Yi Shuang

Department of Materials Science, Graduate school of Engineering, Tohoku University

次世代不揮発性メモリ (NVM) として相変化メモリ (PCRAM) が注目されている。PCRAM のメモリ層にはアモルファス／結晶間の可逆的な相変化を示す Ge-Sb-Te 化合物 (GST) が実用されているが、耐熱性に乏しい、且つ消費電力が大きいなどの問題点が残している。また、PCRAM には大容量化のためにクロスポイント構造が採用されているが、クロストーク電流を防ぐために、メモリ層と同時に、ダイオード整流特性を示す選択素子 (セクタ層) が必要である。現在量産されているセクタ層にはオボニックスイッチ (OTS) 材料 (材料自身が整流性を示す) が用いられているが、中間電極層やカーボン緩衝層を必要とし、その複雑な素子構造が更なる高集積化の妨げとなっている。OTS は閾値電圧 (V_{th}) を越える電圧印加により ON/OFF 状態の高速な切り替えが可能であるが、それ自身がアモルファス相であるため、耐熱性に乏しく熱擾乱の影響を受けやすい。その点においても更なる微細化が困難となっている。本研究では、次世代超高集積・超大容量 PCRAM の実現に向け、上記した既存 PCRAM が抱える課題に対して、新相変化材料 (PCM) : NbTe₄ を提案する。NbTe₄ は GST と異なり、高抵抗な P 型結晶相が、ジュール加熱により低抵抗なアモルファス相に変化すると同時に N 型伝導へと変化する。即ち、結晶／アモルファス相の界面において PN ダイオードを自己形成できるため、セクタ層フリーな革新的な微細構造の実現が期待される。本研究では、メモリ層自身がセクタ機能を併せ持つ、新しい概念に基づくメモリデバイス構造を提案し、大容量・低消費電力 PCRAM 素子の実現を目指す。

Phase-change memory (PCRAM) is emerging as a next-generation non-volatile memory (NVM). It uses a Ge-Sb-Te (GST) compound, which undergoes reversible phase transitions, but suffers from poor thermal stability and high-power consumption. To achieve high density, PCRAM employs a cross-point structure, requiring a selector layer to prevent crosstalk currents. Mass-produced PCRAM uses Ovonic Threshold Switching (OTS) materials as selector layers, but their complex structures hinder integration. While OTS enables fast switching, its amorphous nature makes it heat-sensitive, complicating miniaturization. To overcome these challenges, this study proposes NbTe₄ as a new phase-change material (PCM). Unlike GST, NbTe₄ transitions from a high-resistance p-type crystalline phase to a low-resistance n-type amorphous phase upon Joule heating, forming a self-integrated PN diode. This innovation could eliminate the need for a separate selector layer. This research explores a novel memory device where the memory layer also functions as a selector, aiming for high-density, low-power PCRAM.

1. はじめに

近年、AI、IoT、Beyond 5G の発展により、ネットワークを流通するデータトラフィック量は飛躍的に増加しており、それを支える不揮発性メモリ(NVM)の高速化や大容量化が強く望まれている。現在主流のNVM：フラッシュメモリが微細化の限界を迎えている中、より大幅に高速化かつ省電力化が可能な次世代NVM：相変化メモリ(PCM)が注目されている。図1に実用されている大容量PCMのクロスポイント構造と原理を示す。ワード線とビット線の交点にメモリ素子が配置されている。そのメモリ動作原理は単純であり、相変化材料(PCM：青色部分)の金属的な結晶相(セット)と半導体的なアモルファス相(リセット)の電気抵抗差を利用してデータ記録する。現在、実用PCMにはGe-Sb-Te化合物薄膜

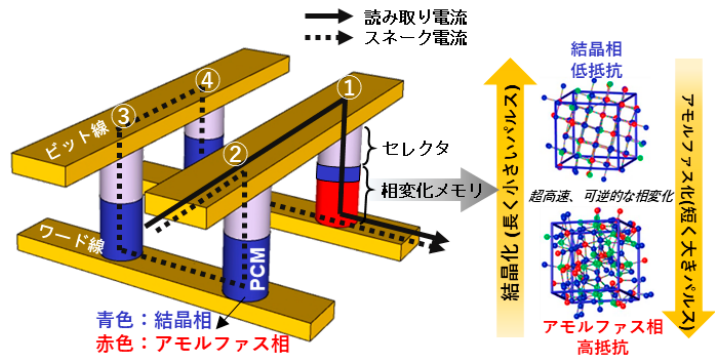


図1 PCM素子構造と動作原理。

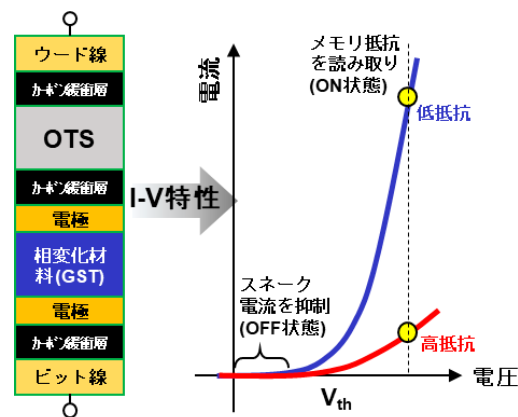


図2 既存の相変化メモリ素子構造とセレクトラのI-V特性。

(GST)が用いられている。通常、結晶は低抵抗を有し、アモルファスは高抵抗を有するが、その相変化は電気パルスによるジュール加熱により行う。また、クロスポイント構造では、メモリ素子と一対になって上部に選択素子(セレクトラ)が配置される。ある目的のメモリ素子(PCM)(例えば図1の①)の抵抗を読み取る時、上部のセレクトラが低抵抗(ON状態)になりその下部のPCMの抵抗値を読み取る事が可能となるが、平常時は高抵抗(OFF状態)を維持することで他のメモリ素子を経由する意図しないスネーク電流(図1の②③④に流れる点線で示す電流)を抑制する役割を担っている。クロスポイント構造では、このスネーク電流を防ぐためにダイオード整流特性を示すセレクトラ層は必須である。現在量産されているクロスポイント構造PCM(3D-XPoint)では、セレクトラ層にオボニックスイッチ(OTS)材料(材料自身が整流性を示す)が使われている。(図2)しかし、OTSを用いた既存構造は中間電極やカーボン緩衝層を必要とし、その複雑な素子構造(図2左)が更なる高集積化の妨げとなっている。OTSは閾値電圧(V_{th})を越える電圧印加によりON/OFF状態の高速な切り替えが可能だが、それ自身がアモルファス構造であるため耐熱性に乏しいため熱擾乱の影響を受けやすく、その点においても更なる微細化が困難である。それ故、既存構造の簡略化、即ち、セレクトラ層フリーを可能とするPCM素子が強く望まれている。本研究は、次世代超高集積・超大容量PCMの実現に向け、上記した既存PCMが抱える課題に対して、新PCM:NbTe₄を提案し、それを利用したセレクトラフリーPCM素子構造の実現に挑戦する。

2. 実験方法

NbTe₄ 薄膜は Nb ターゲット (99.9%)、Te ターゲット (99.99%) の RF 同時スパッタリング法により成膜した。薄膜の熱処理と抵抗温度依存性は熱処理炉内で二端子法により測定した。X 線回折法 (XRD) 装置 (Ultima IV) を用い、成膜ままと熱処理後の NbTe₄ 薄膜試料の結晶構造解析を行った。ホール測定装置 (Resitest8400) を用いて電気特性を測定した。最後は、セレクトラフリーメモリ素子を設計して作製し、半導体デバイス分析装置 (Keysight, B1500A) を用いてデバイスの電気特性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 NbTe₄ 薄膜の相変化挙動

図 3(A) に NbTe₄ 薄膜の電気抵抗の温度依存性を示す。成膜ままだの NbTe₄ 試料はアモルファス相であり、GST のアモルファス相と比して非常に低抵抗である事が分かった。また、NbTe₄ の結晶化温度 (T_x) は約 270°C と GST より 100°C 以上高く、期待通り NbTe₄ アモルファス相の熱安定性が高い。ここで興味深い事に、NbTe₄ は多くの PCM と異なり、結晶相の抵抗がアモルファス相よりも高い、逆抵抗変化を示す事を見出した。図 3(B) に XRD の温度プロファイルを示す。成膜直後の NbTe₄ 薄膜では、明確な回折ピークは観察されなかった。一方、270°C 以上でアニールすると、層状正方晶 NbTe₄ 相に対応する明瞭なブラッグ反射ピークが現れ、結晶化の開始を示していた。さらに、XRD ピークの強度はアニール温度の上昇とともに増加し、結晶粒の継続的な成長が示唆された。010 族のピーク

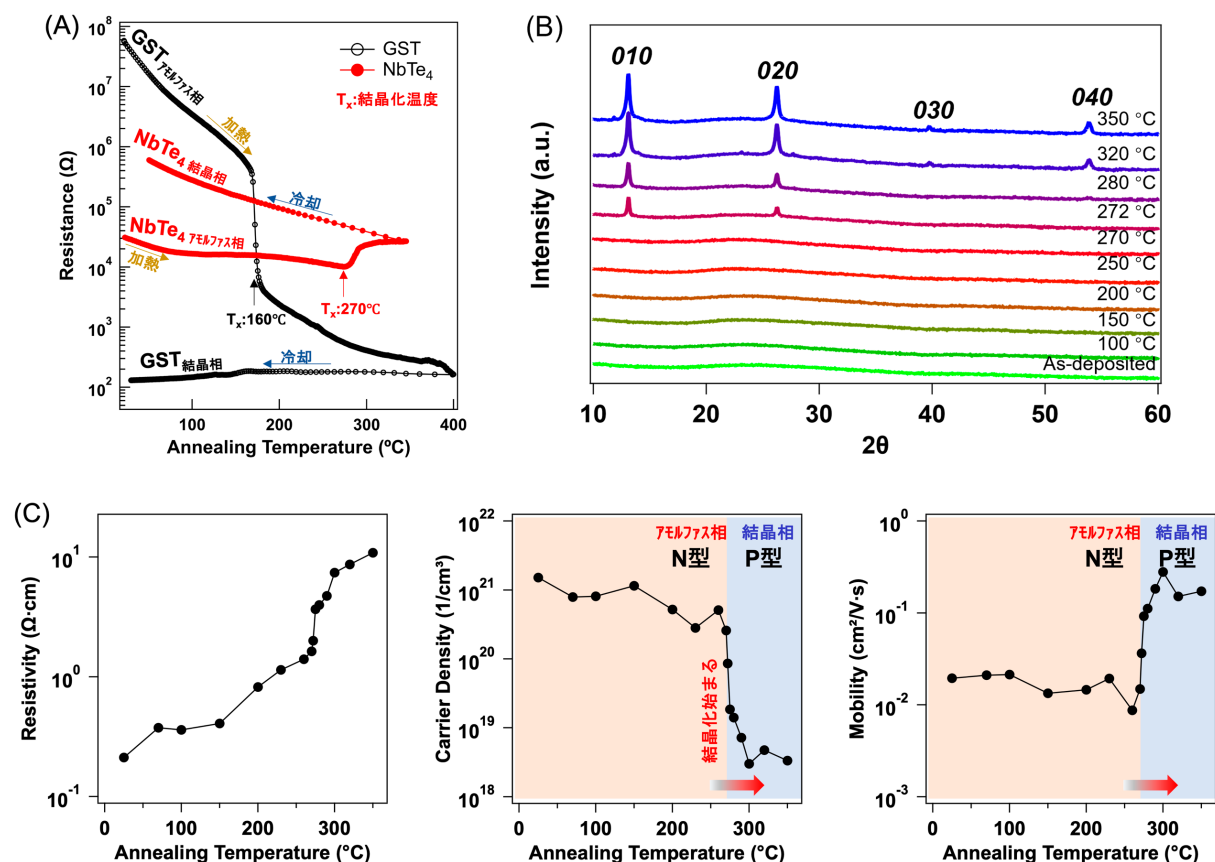


図 3 (A) NbTe₄ の抵抗温度依存性、比較のため GST も示す; (B) XRD の温度プロファイル; (C) NbTe₄ のホール測定結果。

のみが観察され、薄膜が強いb軸配向を示していることが示唆された。各温度で熱処理後の薄膜の半導体特性(抵抗率、キャリア濃度、キャリア移動度)をホール測定装置で評価した(図3(C))。アモルファス相はN型、結晶相はP型半導体を示すことが分かった。導電タイプN-P変化の開始点は、結晶化温度付近である270~272℃の熱処理温度内で確認された。一般に、GeTeやGSTのような従来のPCMでは、アモルファス相におけるvalence-alternation pairs (VAPs)として知られる欠陥状態がP型伝導に寄与し、N型伝導、すなわちキャリアタイプ反転(CTR)を得ることは非常に困難である^[1,2]。アモルファスNbTe₄における独自のN型キャリアは、膜内に金属的なNbナノクラスターの自由電子によってもたらされることが放射光実験と第一原理計算実測できた^[3]。ここのP-N接合の非線形電子特性は、特にメモリの三次元cross-point構造において、PCRAMデバイスのセレクトアとして機能し、その利点をもたらす可能性がある^[4,5]。Hughesらは、イオン注入によってN型アモルファスPCMを開発することに成功している。一方で、今回の研究におけるNbTe₄は、相変化のみで同一のPCM内で固有のCTR挙動を示すことが確認されている。これにより、相変化メモリ素子層内で生じる、P型結晶相マトリクスと、相変化により生じるN型アモルファス領域との自己形成P/N接合界面においてメモリ層自身がセレクト機能を併せ持つセレクトフリー相変化メモリ素子構造の実現が期待できる(図4)。

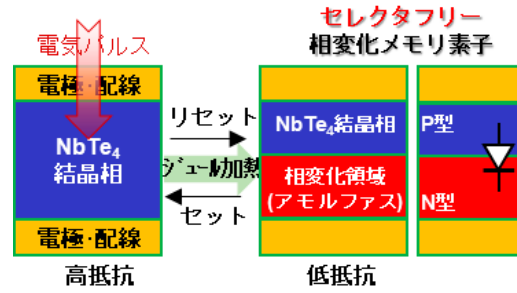


図4 セレクトフリー相変化メモリ素子概念図。
※一般的に、メモリ素子抵抗はPCM／電極の「界面接触抵抗」に支配されるため、下部電極上のPCM領域が相変化することで大きな抵抗変化が得られる。

3.2 NbTe₄メモリデバイスの作製と評価

NbTe₄メモリデバイスをフォトリソグラフィ法で作製した。TiNヒーター電極(TiNプラグ)を備えたT字型メモリ素子を使用し、TiNプラグは一辺45nmの正方形形状をしていた(図5(A))。まず、TiNプラグ表面の酸化層を除去するために、Arプラズマで73分間エッチングした。その後、TiNプラグ上に厚さ100nmのNbTe₄層を従来のリソグラフィ法を用いてその場成膜し、さらに200nm厚のW上部電極(TE)を順次成膜した。す

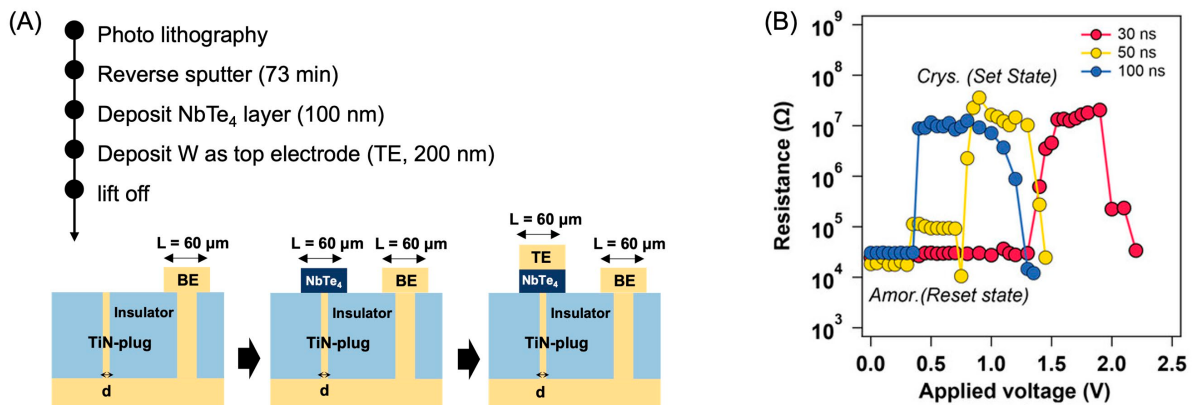


図5 (A)NbTe₄メモリデバイスの製造プロセスの模式図；(B)NbTe₄メモリ素子のR-V特性。

すべてのデバイスの読取抵抗は、半導体パラメータアナライザ(Keysight, B1500A)を用いて測定した。デバイスの抵抗スイッチング特性を評価するために、パルスジェネレーター(Keysight, B1525A)を使用してメモリセルに短い電圧パルスを印加し、デバイスに印加されたパルス電圧の振幅およびパルス幅はオシロスコープ(Tektronix, TBS 1202B)で確認した。図5(B)は、NbTe₄ メモリセルの典型的な R-V 特性を示している。スイッチング動作には、30ns、50ns、100ns のパルス幅が使用された。すべてのパルス幅において、小さな電圧が印加された際にはジュール加熱によるエネルギーが相変化を引き起こすには不十分であり、セルの抵抗は低抵抗状態のまま維持された。印加電圧をさらに増加させると、いわゆるセット電圧において抵抗が急激に増加し、高抵抗の結晶状態へと変化した。さらに大きな電圧パルスを実加すると、セルは低抵抗のアモルファスリセット状態へと変換し、30ns、50ns、100ns のパルス幅に対して、それぞれ 1.3V、1.5V、2.1V でリセットが確認された。セット電圧およびリセット電圧は、パルス幅の増加に伴い低下する傾向が見られた。さらに、すべてのパルス幅においてリセット状態とセット状態の抵抗比が2桁以上であることが明確に確認され、セットプロセスの結晶化速度には 30ns と早いスイッチングパルスで十分であることが示唆された。そこで、アモルファスマトリックスの一部を結晶化させるために電圧パルス(50ns、1V)を印加し、セット(一部結晶)状態で I-V 特性を測定したメモリデバイスを図6(A)に示している。図6(A)に明確に示されているように、アモルファス/結晶 NbTe₄ 界面において P-N 接合が形成され、整流的な I-V 挙動が確認されている。その選択性(非線形 I-V の ON/OFF 比)は約 10² と測定されており、よく知られているオボニック閾値スイッチング(OTS)セレクト材料と匹敵する^[6]。この P-N 接合ベースのセレクトのスイッチング速度は、パルス I-V 特性によりメモリのスイッチング速度に匹敵する 20ns と確認された(図6(B))。したがって、NbTe₄ PCM は、セレクトを必要としない高度にスケラブルな PCRAM デバイスのための新たな戦略を提供している。

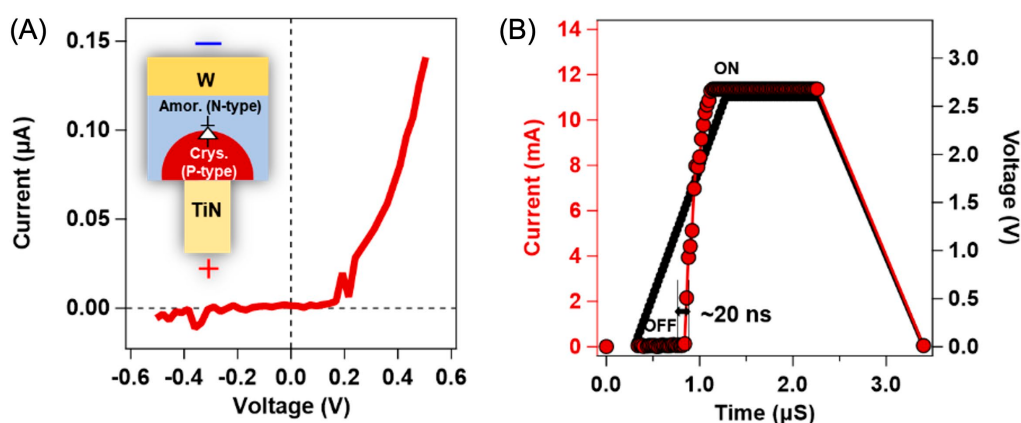


図6 (A)セット状態における NbTe₄ メモリセルの直流電流 - 電圧 (I-V) 特性、(B)パルス I-V 特性。

3.3 NbTe₄薄膜の導電メカニズム

上述のユニークな N 型導電タイプを解明するため、アモルファス NbTe₄ の伝導メカニズムを系統的に調査し、顕著な温度依存性が明らかになった。300K 以下ではホッピング伝導が全体の伝導を支配し、約 80K で Mott-VRH から ES-VRH への明確な転移が観測された。室温(300K)以上では、熱励起されたバンド伝導(BC)が顕著となる。キャリア伝導の活性化エネルギーは 0.15eV であり、価電子帯端(VBM)はフェルミ準位の 0.02eV 下に

位置しており、価電子帯近傍にテール状態が存在することを示している。アモルファス NbTe₄ の光吸収係数から算出されたテールエネルギー、すなわち移動度エネルギーは 0.15 eV であり、これは活性化エネルギーと一致する。この顕著なテール状態の存在は、フェルミ準位がバンドギャップの中央付近にピン止めされている可能性を示唆している。このピン止め効果が、ホール測定において観測された N 型キャリア挙動やホール符号異常の発生に寄与している (図 7)。アモルファス NbTe₄ の伝導メカニズムを詳細に探ることで、その電子的特性に対する理解が深まり、電子デバイスへの応用に向けた新たな洞察が得られる [7]。

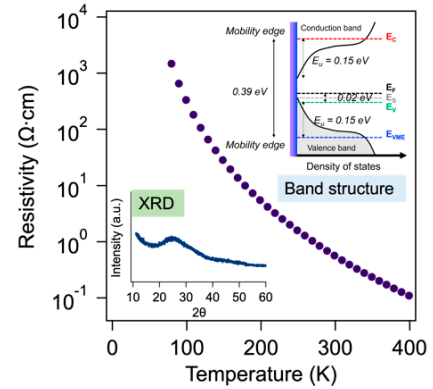


図 7 アモルファス NbTe₄ の抵抗率 - 温度依存性

4. 結論

本研究では、新しい相変化材料 NbTe₄ を用いたセレクトラフリー相変化メモリ (PCRAM) を提案し、その特性を評価した。NbTe₄ は従来の Ge-Sb-Te (GST) とは異なり、相変化に伴う N 型から P 型へのキャリアタイプ変化を示し、自己形成 P-N 接合を形成することが明らかとなった。この特性により、メモリ層自身がセレクトラ機能を兼ね備えた新しいデバイス構造が可能となることが示唆された。また、作製した NbTe₄ メモリ素子は、低消費電力で高速なスイッチング特性を示し、従来の OTS セレクトラを使用した構造に匹敵する整流特性を備えていることが確認された。さらに、NbTe₄ の高い結晶化温度により、優れた熱安定性が期待できる。以上の結果から、NbTe₄ を用いたセレクトラフリー PCRAM は、次世代の超高密度・低消費電力メモリ技術として有望であると考えられる。

5. 謝辞

本研究は、令和 4 年度日本板硝子材料工学助成会の助成を受けて行なったものである。

6. 参考文献

- [1] A. V. Kolobov, Journal of Non-Crystalline Solids **198–200**, 728 (1996).
- [2] M. A. Hughes, et al, Nature Communications **5**, (2014).
- [3] Y. Shuang et al, Advanced Materials **35**.39 (2023): 2303646.
- [4] B. H. Mun, et al, ACS Nano **9**, 4120 (2015).
- [5] Y. Shuang, et al, Scientific Reports **9**, 20209 (2019).
- [6] A. Velea, et al, Scientific Reports 2017 **7**:17, 1 (2017).
- [7] Y. Shuang, et al, Materials Transaction, **65**, 1061 (2024).

7. 関連成果論文

- [1] **Y. Shuang (責任著者)**, et al., Phase Engineering of a 1D van der Waals Thin Film. Advanced Functional Materials. 2503094 (2025)
- [2] S. Orihara, **Y. Shuang (責任著者)**, et al., Polymorphic Phase-Change Properties and

Memory Characteristics of VTe Thin Film. 2400430 (2025)

- [3] T. Tsuruta, **Y. Shuang (責任著者)**, et al. Melting-Free Crystalline Polymorphic Transition in CrTe Thin Films: Potential for PCRAM Applications. Accepted (2025)
- [4] **Y. Shuang (責任著者)**, et al. NbTe₄ Phase-Change Material: Breaking the Phase-Change Temperature Balance in 2D Van der Waals Transition-Metal Binary Chalcogenide. 35 (39), 2303646 (2023)