


NIMS NOW

2013

No. 7

September



新しいものは、
ちいさい。

ナノエレクトロニクスのための
新材料・新機能の創製プロジェクト

新

しいいものは、
ちいさい。

ナノエレクトロニクスのための
新材料・新機能の創製プロジェクト

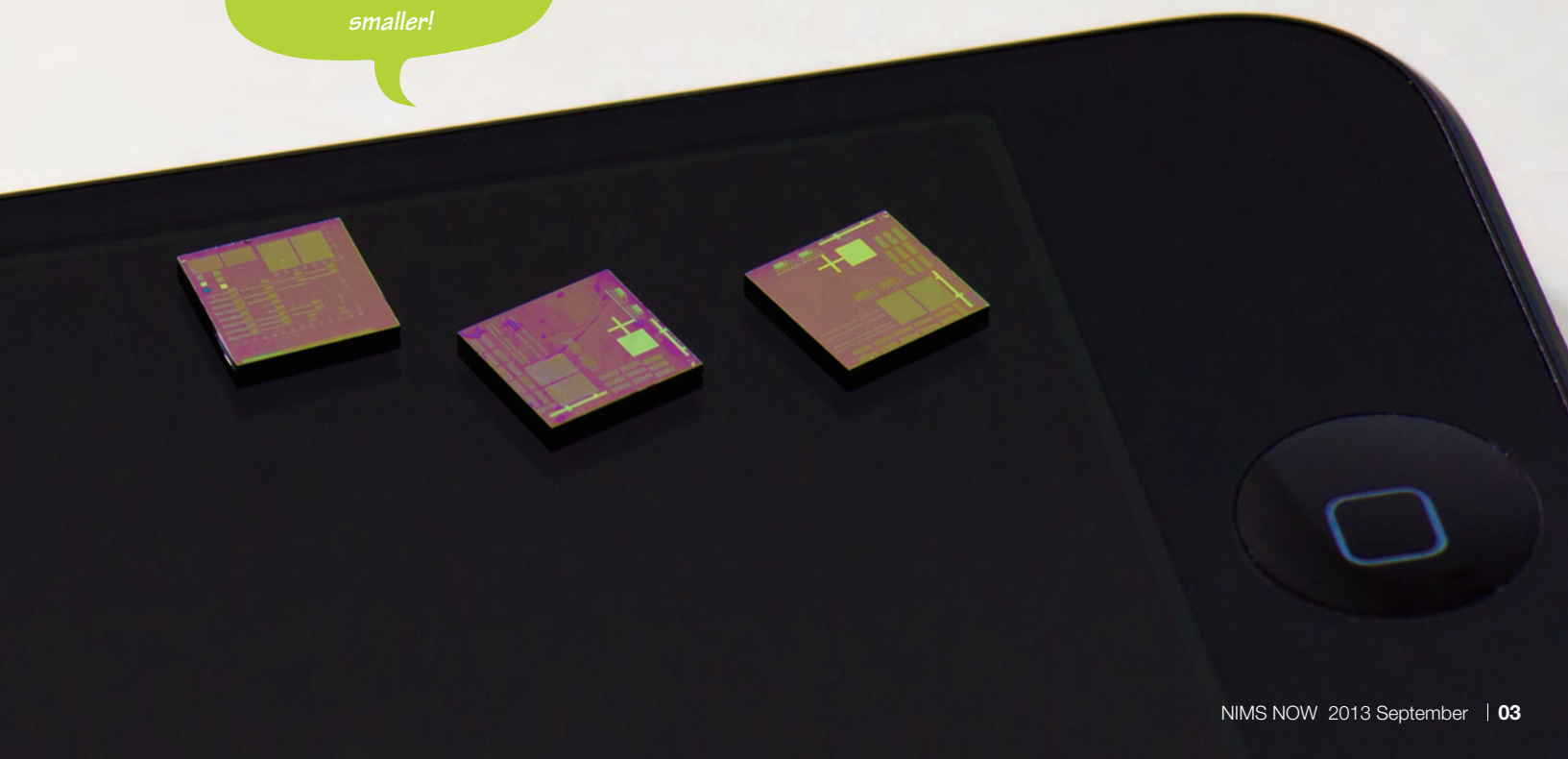
部屋いっぱいに並ぶ真空管。それがはじまりだった。
ビルひとつでひとつのコンピュータだった。記憶装置はテープだった。
ある時代から、それは魔法のように小さくなり、
机の上に乗る、チームに一台から、一人一台がふつうになった。
記憶装置は両手の中に納まり、演算能力は飛躍的に向上した。
さらに薄く、軽く。コンピュータはポケットに入れて持ち運ばれるようになる。
今では片手で持つことができるばかりか、
腕時計やメガネといった、ウェアラブルへと進化し続けている。

それはもちろん、魔法がおこしたことではない。
ムーアの法則と呼ばれる、トランジスタチップの極小化が起こしたものだ。
今では約100mm²に10億ともいわれるトランジスタが入り込んでいる。
しかし、その進化もこの先はどうなっていくのか、試行錯誤が続いている。
小さくなったからこそ起こる数々の問題を、どのように乗り越えていくか。
その答えのひとつが、材料だ。

この特集ではナノエレクトロニクスの最前線に、
どのように材料が寄与できるか、様々な角度から紹介する。

そして、さらに新しく。もっと、小さく。

*Make them more
innovative. Make them
smaller!*



これからのナノエレクトロニクス ～材料と構造、システムとの統合で超低消費電力化を目指す

MANA- ナノマテリアル分野
ナノエレクトロニクス材料ユニット
ユニット長、MANA 主任研究社
知京豊裕

鍵は材料と構造

これまでの ICT産業を振り返ると、10年おきに大きな変化がありました。1990年代のデスクトップPCでは、電源電圧を気にすることなく機器を利用することができました。しかし、2000年代のノートPCの登場でバッテリー駆動も併用するため、消費電力の低減が必要となってきました。最近では、スマートフォンやタブレットに代表される携帯情報通信端末が主流となりつつあります。

これらの電子機器を支える集積回路はこれまで、微細化と高集積化により、機能を向上してきました。最近では、この2つの性能に加えて低消費電力化が求められています。特に携帯端末機器に適用されるデバイスは小型バッテリーで駆動することが求められるためにこれまで以上に低消費電力化が求められています(図1)。鍵となるのは材料と構造です。

微細化とロジックデバイス

これまでのロジックデバイスはSi基板にMOSFETを作製する「バルクMOSFET」が主流でした。しかし、低消費電力化が求められている

現在ではふたつの方法が提案されています。

ひとつ目はFD-SOI (Fully Depleted SOI、完全空乏型SOI) 方式です。これは絶縁膜上に薄い単結晶Siを貼り合わせたSOI (Silicon on Insular) 上にMOSFETを作製した構造です。この構造では、薄いSi領域が不純物の少ないチャンネルになります。そのため、短チャンネル効果が少なく、ゲート長が短くても不純物濃度に起因するゲート電圧のしきい値の変化が少ないなど、大きな特徴をもっています。また、ゲート電圧を0.7V程度まで下げてもOn/Offが可能であるために微細化と低電圧化でも有利と期待されています。このSOI上のMOSFETはCPUなどのロジック用として期待が高まっています。現在は欧州のSTマイクロエレクトロニクス社などを中心にその開発がすすめられ、ゲート長が20nm以下の世代で実用化されると期待されています。微細化がすすんだ場合、higher-k材料(高誘電率材料)を直接半導体に接合することや、仕事関数を精密に制御するための新しい金属ゲート、さらには微細化に対応するための非晶質金属ゲートが必要になります。

もうひとつの方式はFinFETです(図2)。FinFET構造の基本原理は日本で生まれた

XMOS構造です。これは上下のダブルゲート電圧を制御することで、短チャンネル効果の抑制とリーク電流の低減を実現していました。この構造が横になった構造がFin構造です。この構造もFD-SOIと同じようにチャンネルとなるFinの部分が薄いため、短チャンネル効果の抑制や、不純物に起因するしきい値電圧のばらつきがないなど、今のバルクMOSFETにくらべて微細加工の際のメリットがあります。このFinFETはインテルのCPUで採用されており、ゲート長22nm以降でも利用可能です。課題はFin構造を作製するために微細加工の精度や、しきい値電圧を精密に制御するためのゲート仕事関数の制御が必要になることです。さらにはゲートスタック材料も微細化と三次元化に対応するために非晶質材料が必須になります。

メモリデバイスと新材料

現在、メモリは揮発性で高速に動作するDRAM(Dynamic Random Access Memory)と、書き込み消去には時間がかかるものの、大量のデータを不揮発に記録できるNAND型フラッシュメモリのふたつに大別されています。ま

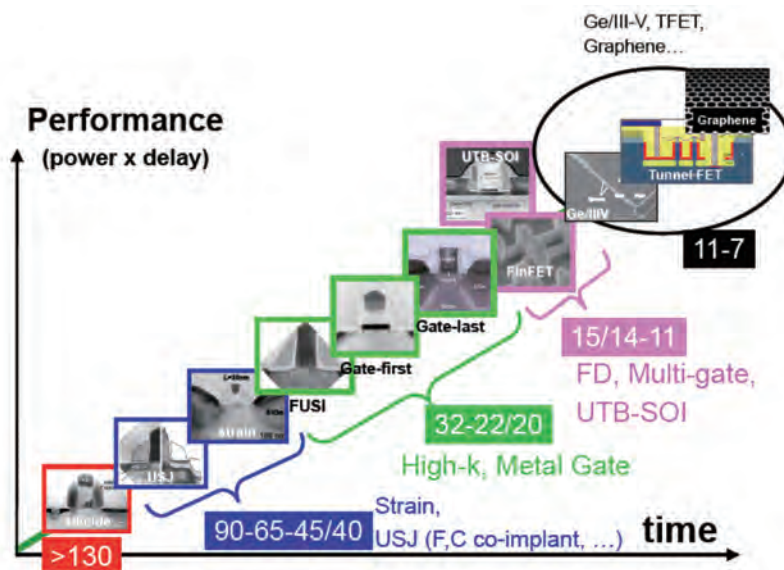


図1 MOSFETの微細化のトレンド。今後は当面FD-SOIやFinFETが主流となる。その後トンネルFETやグラフェンを使ったFETが出現する。(IMEC Paul Heremans博士と関係者によるINC7の発表から引用)

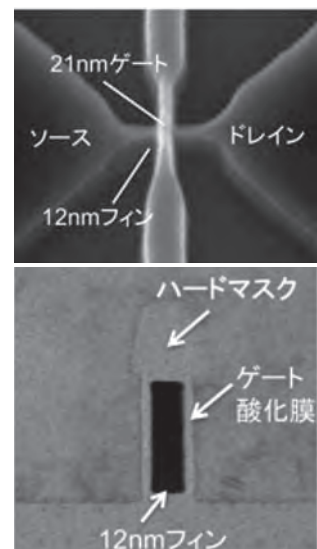


図2 FinFETの写真 (AIST 昌原明植博士 ご提供)

た、Emerging Memoryとしては、抵抗性変化型メモリ(ReRAM)が、NANDフラッシュに代わるメモリとして、最近注目されています。

DRAM

DRAMはキャパシタに電荷をため込んで情報とします。つまり一定の電荷量が必要になります。メモリの微細化に伴い、電荷をため込む領域も狭くなりました。そのせいもあって一定の面積を稼ぐために、溝を掘ってその側壁に電荷をため込む“Trench”型キャパシタが開発され現在にいたっています。しかし、このTrenchの穴の径と深さの比であるアスペクト比は1:50以上にもなり、もはや限界に達しています。

今後はDRAMの基本的なキャパシタ構造に戻り、平行電極の間を非常に高い誘電率の材料で挟み、DRAMとすることが考えられています。この際、求められる誘電率は200以上といわれ、通常のhigher-k材料では実現できない値となっています。非常に高い誘電率をもち、かつ、リーク電流の少ない新誘電体材料が求められています。

NAND フラッシュメモリ

NANDフラッシュメモリは現在もっとも使われている不揮発性メモリです。このメモリは現在、単体で128Gビットの情報量を書き込むことができますが、微細化に伴い電子の出し入れをす

るゲート絶縁膜の信頼性をどのように確保することも重要になっています。また、書き込み電圧の低電圧化も信頼性の観点と省電力の観点から重要です。NIMSでは独立行政法人産業技術総合研究所(AIST)、ルネサスエレクトロニクス株式会社と共同で、書き込み電圧の低電圧化と高い信頼性をもつ絶縁膜の開発に成功し、Fin型フラッシュメモリの開発に成功しています。

ReRAM

次世代の不揮発性メモリとして現在、もっとも注目されているのが、抵抗性変化型メモリ“ReRAM”です。これは酸化物を金属電極で挟んだ構造をしており、電圧をかけたときに酸化物中にできる酸素空孔の集合体を電子が流れる場所として形成します(図3)。空孔の集合体を安定に形成するためには、酸化物の価数の制御や金属/酸化物界面の印加電圧下での酸化還元など、ナノスケールでの現象の理解が大切になります。こうした解析には電圧を印加した状態で化学結合状態を計測する必要があります。

デバイスの三次元化

個別のロジックデバイスやメモリを三次元的に積層させ、演算から記録までひとつのチップでおこない、機能の集積化を目指す試みもすすんでいます。この場合、上のデバイスから下のデバ

イスまで配線をおこなう必要があります。Si貫通電極(Through Si Via:TSV)といわれる技術で(図4)、ここではSiに微細な貫通する穴を空け、その周辺を絶縁し、内部に電気信号を伝える金属配線を充填します。現時点ではプラズマエッチングによる穴空けとメッキによるCu配線が試みられていますが、将来は簡便に高精度で貫通する穴を空け、そこに配線材料を充填することが必要になります。特に充填する導電性材料が大切になります。NIMSではナノ粒子と導電性ポリマーを同時に形成して高い導電性をもつ材料の開発に成功しています。

これからのナノエレクトロニクス

エレクトロニクスは社会を支える基盤であり、これからも新材料開発を基点に新構造を導入しつつ発展していきます。NIMSはこのナノエレクトロニクス分野での貢献をすすめていきます。

- 1) T. Nabatame, M. Kimura, H. Yamada, A. Ohi, T. Ohishi, and T. Chikyow, "Influence of oxygen transfer in Hf-based high-k dielectrics on flatband voltage shift", Thin Solid Films, 520 (2011) 3387-3391.
- 2) T. Nagata, M. Haemori, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. Iwashita, K. Kobayashi, and T. Chikyow, "Bias application hard x-ray photoelectron spectroscopy study of forming process of Cu/HfO₂/Pt resistive random access memory structure", Appl. Phys. Lett. 99, (2011) 223517.
- 3) J. Kawakita and T. Chikyow, "Fast Formation of Conductive Material by Simultaneous Chemical Process for Infilling Through-Silicon Via" ,Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 06FG11.

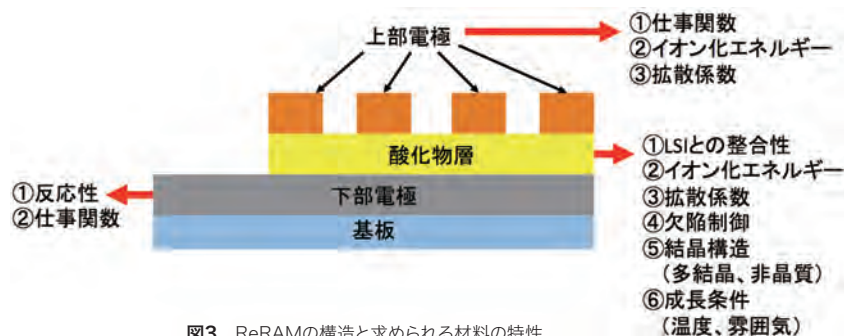


図3 ReRAMの構造と求められる材料の特性

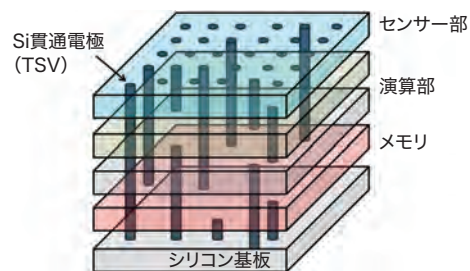


図4 TSVを使った積層デバイス概念図

Profile

ちきょう とよひろ 博士(工学)。NIMS・国際ナノアーキテクニクス研究拠点(MANA)・ナノエレクトロニクス材料ユニット長(PI)。早稲田大学連携大学院教授、ワシントン大学材料工学科客員教授。専門は半導体材料、電子材料。現在はコンビナトリアル手法を使った電子材料の開発をすすめている。また、企業、大学、海外の研究機関との連携もすすめている。1989年早稲田大学大学院理工学研究科電気工学専攻修了。

光を使った表面分析とナノエレクトロニクス材料の設計への応用

MANA- ナノマテリアル分野
ナノエレクトロニクス材料ユニット
半導体デバイス材料グループ
柳生進二郎

MANA- ナノマテリアル分野
ナノエレクトロニクス材料ユニット
半導体デバイス材料グループ
吉武道子

半導体材料とバンドダイアグラム

身の回りにあるエレクトロニクス製品は、様々な半導体材料の組み合わせからできています。半導体とは、電子が満ちている価電子帯と、電子を受け入れる席のある伝導帯との間にエネルギーギャップのある物質のことで、半導体は、価電子帯と伝導帯の間のエネルギーギャップ(バンドギャップ)の大きさによって、その性質が特徴付けられています。

多様な機能を持つデバイスを作成するには、これらのバンドギャップの異なる半導体材料を組み合わせる必要があります。その際、省電力・高効率化のために、電子やホールの通り道である価電子帯や伝導帯のエネルギー的な位置をできるだけそろえる必要が出てきます。

そのため、バンドギャップだけでなく基準位置からどの場所に価電子帯、伝導帯があるかの情報が必要になります。これらの位置関係を示したものが、バンドダイアグラムです。対象とする材料領域で基準の位置の取り方は様々ですが、ここでは一般的な真空準位を基準にとります。真空準位から伝導体までのエネルギーを電子親和力、価電子帯の位置までをイオン化ポテンシャルと

呼びます。

バンドダイアグラム測定装置

私たちは、これまでいくつもの測定をおこなって求めていたこのバンドダイアグラムを、大気や真空といった環境を選ばず、ひとつの装置で同時に求める新しいバンドダイアグラム測定装置を開発しました¹⁾²⁾。紫外光を当てることにより、価電子帯位置に存在している電子を、光電効果によって真空準位まで励起することができます。この電子を微小電流計で計測することでイオン化ポテンシャルが求められます。一方、反射や透過してくる光を計測すると、あるエネルギーで光が吸収されます。これがバンドギャップに相当します。価電子帯とバンドギャップにより、バンドダイアグラムがわかります。

バンドダイアグラム計測の重要性

バンドダイアグラムは、デバイス設計において重要な指標です。有機EL材料や酸化材料など個々に作成した材料の計測をおこなってきました。今後、このバンドダイアグラム測定装置と

コンビナトリアル装置(自動で、組成の違うサンプルを製膜する装置)との組み合わせにより、自動で系統的にバンドダイアグラムライブラリーを生成することができるようになり、高速に材料開発を推進することができるようになります。また、米国の競争力とイノベーション能力の報告書³⁾にあるマテリアルゲノム(遺伝子解析の考え方を材料に導入)をすすめる有力なひとつの手法となると考えられます。

- 1) NIMS Press Release 2012.08.27 <http://www.nims.go.jp/eng/news/press/2012/08/p201208270.html>
- 2) S. Yagyu, M. Yoshitake, M. Goto and T. Chikyow J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 56, No. 4, (2013) 125-128.
- 3) The Competitiveness and Innovative Capacity of the United States, January 2012; Department of Commerce Press Release, January 6, 2012; SSTI Weekly Digest, January 11, 2012

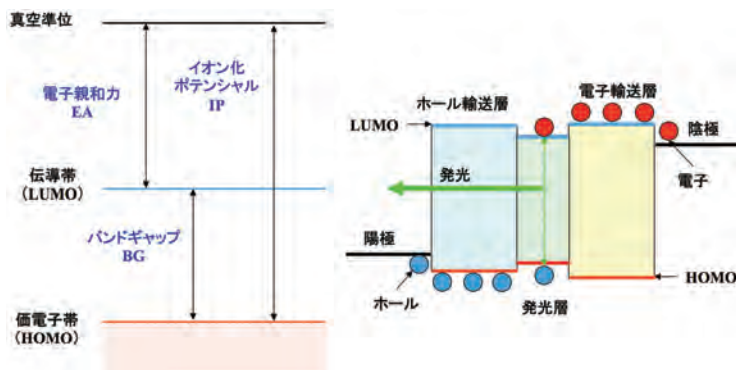


図1 (左)簡略化されたバンドダイアグラム
(右)有機ELの動作原理とバンドダイアグラム

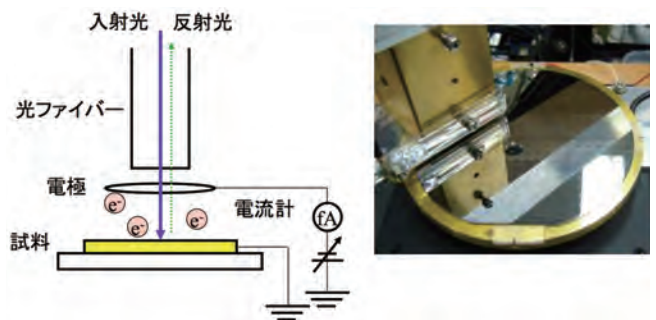


図2 (左)バンドダイアグラム装置概略
(右)Si基板上に成膜したコンビナトリアル試料の測定

Profile

やぎゅう しんじろう 博士(工学) 2001年筑波大学大学院工学研究科博士課程修了、同年NIMS研究員、2005年NIMS主任研究員。 / よしたけ みちこ 博士(工学)。1987年金属材料技術研究所(現NIMS)入所、1992年東京大学大学院工学研究科論文博士。2004年NIMS主席研究員。2010-13年チェコカレル大学客員教授。

光異性化分子はエレクトロニクス素子に使えるか？

MANA ナノマテリアル分野 ナノエレクトロニクス材料ユニット
半導体デバイス材料グループ
若山 裕

MANA 独立研究者
早川 竜馬

光異性化分子の利点と課題

有機分子は多彩な機能を持つため、将来のエレクトロニクス素子の素材として期待されています。しかし現実的な素子構造の中でその機能を引き出さない限り、宝の持ち腐れとなってしまいます。

その典型例が光異性化分子といえるでしょう。光異性化とは可視光と紫外光を交互に照射すると分子の構造が可逆的に変化する現象を指します。光異性化分子はこの構造変化に伴いパイ電子共役系、エネルギー準位、光吸収スペクトルといった諸物性が変化するという特長を持っており、これを使ったメモリやセンサーへの応用が提案されてきました。

私たちは、これら光異性化の利点を活かしつつ、どのようにして効果的な光電変換素子やメモリ素子へと展開するかに取り組んできました。今回はその一例として、有機トランジスタへの応用を紹介します。

有機トランジスタへの応用 (1) 光誘起半導体-絶縁体相転移

図1にジアリールエテン分子をチャンネル層とした有機トランジスタの構造とその素子特性、およびその光スイッチ動作を示します。

ジアリールエテン分子そのものに電荷を流すため、従来の類似素子と比べて光スイッチのon-off比が2桁向上しました。この素子動作はジアリールエテン主骨格の両端にフェニル基を二つつづり取り付けることにより初めて実現できました。つまり適切な分子設計により光異性体と半導体の両方の特性を具備する新材料を開発できたことを現しています。

ここでは光異性化反応に伴いパイ電子の共役系が大きく変化することを応用していますが、光照射で「半導体-絶縁体間の可逆的相転移」という新現象を誘起し、それをトランジスタの制御に応用した結果ともいえます¹⁾。なお本研究は京都大学松田建児教授および東口顕土助教との共同研究で実施しました。

有機トランジスタへの応用 (2) メモリ機能付き多値レベルスイッチング

光照射に伴い、イオン分極構造に変化する光異性化分子もあります。図2(a)に示すスピロピラン分子がその一例です。

このイオン分極体を利用すれば、電荷の流れを効果的に制御できるのではないかと、との発想から、母体の半導体高分子(PTAA)にスピロピラン分子を添加した有機トランジスタを作製しました。その結果、イオン分極スピロピラン分子が電荷の散乱体として機能する光制御型の有機トランジスタが実現できました²⁾。

さらにこの素子動作を発展させて、スピロピランを添加した層と、しない層を重ねたDual-gate型トランジスタを作製したところ(図2(b))、光ゲートとふたつの電圧ゲートで電流を制御しうる多値レベルスイッチング素子の動作に成功しました。そのスイッチング動作を図2(c)に示します。単に電圧で電流を制御するだけでなく、光照射によるメモリ機能をもつことがこの素子の特長です。

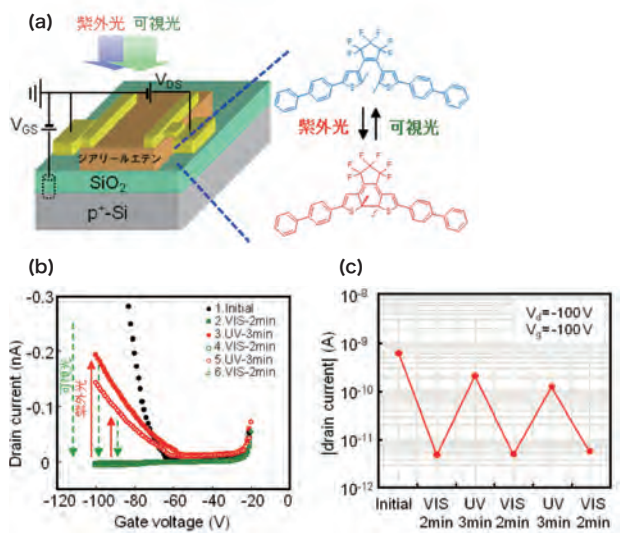


図1 (a)ジアリールエテン分子をチャンネル層としたトランジスタ素子。分子構造と開環-閉環光異性化反応 (b)トランジスタ特性とその光制御 (c)ドレイン電流の可逆的光制御

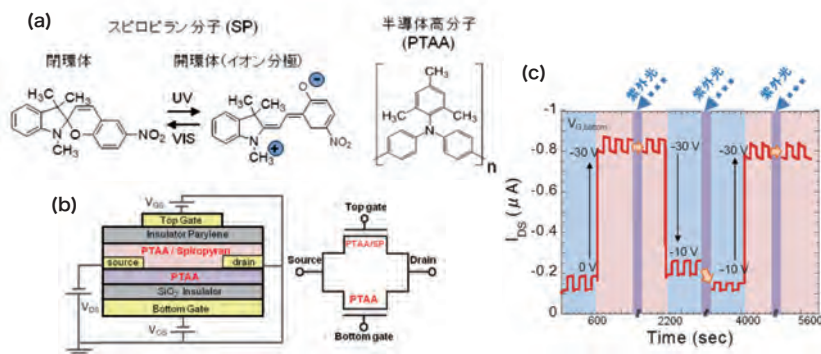


図2 (a)スピロピラン分子の光異性化反応と半導体高分子(PTAA) (b)スピロピラン分子をドーピングした層としない層を重ねたDual-gateトランジスタ構造 (c)top-gate, bottom-gateと光ゲートで制御したメモリ機能多値レベルスイッチング動作

Profile

わかやま ゆたか 博士(工学)。筑波大学大学院修了後、旭硝子(株)、JST-ERATO、ドイツマックスプランク研究所を経て1999年に金材研(当時)から現在のNIMSへ。現在、九州大学連係大学院教員兼務。 / はやかわ りょうま 博士(工学)。大阪府立大学大学院博士課程終了後、2006年JSPS-PD、2008年NIMSポスドク研究員、2010年ICYS-MANA研究員を経て2012年7月より現職。

しきい値電圧を制御するためのメタルゲート電極の材料設計

MANA-MANA ファウンドリ
統括マネージャー
生田目 俊秀

メタルゲート電極に求められることは？

「メタルゲート電極－高誘電率ゲート絶縁膜 (high-k) ー半導体」の、ゲートスタック構造からなる相補型金属酸化膜半導体 (CMOS) では、しきい値電圧 (V_{th}) を制御することが求められています。 V_{th} を制御する方法としてはいくつかありますが、特に、メタルゲート電極材料の仕事関数 (work function) を変えることが挙げられます。

電子が輸送されるn型MOS電界効果トランジスタ (nMOSFET) と、空孔が輸送されるp型MOS電界効果トランジスタ (pMOSFET) では、各々のメタルゲート電極材料はシリコンの伝導帯端 (4.05eV) と価電子帯端 (5.17eV) に近い仕事関数を有する必要があります。実際に、シリコンテクノロジーノード22nm世代のCMOSでは、nMOSFETにTiN/Alのスタック構造、pMOSFETにTiNがメタルゲート電極材料として検討されています。

ここで、TiNの仕事関数は約4.6~4.8eVであり、nMOSFETでは仕事関数が4.06eVと小さなAl原子がプロセス温度によってTiNへ拡散す

ることでメタルゲート電極の仕事関数を4eV近傍へ近づけています。

NIMS でのアプローチ

私たちは、仕事関数の小さなAl原子 (4.06eV) やY原子 (3.1eV) を添加した、TaC材料のメタルゲート電極としての効果を系統的に調べました (図1)。Al原子やY原子の添加量が増加するに従ってフラットバンド電圧が負の方向に変化することがわかります。これは、TaC材料の仕事関数が小さくなったためと考えられます。このように仕事関数の小さな原子を添加することで、nMOSFETで必要とされている小さな仕事関数を有するメタルゲート電極材料を設計できることがわかります。

一方、pMOSFETの作製には、大きな仕事関数を有するメタルゲート電極材料を設計する他に、試みている別のアプローチを紹介します。

high-k/SiO₂のヘテロ界面での電気二重層 (ダイポール) の生成を利用したフラットバンド電圧の変化です。これは、SiO₂膜上へhigh-k膜をつけると、界面の酸素が構造の安定化のため

に動き、それに伴って電荷の移動も生じるメカニズムで説明されています。

図2にAl原子を添加したTaCメタルゲート電極の熱処理温度に対するフラットバンド電圧の正方向への変化を示しました。これは、熱処理温度が高くなるに従って、Al原子がTaCメタルゲート電極からhigh-k層へ拡散しはじめ、最終的にSiO₂界面層まで到達してダイポールを生成したことによる効果と考えられます。

このようなダイポールの効果の理解やメタルゲート電極の仕事関数を調整する技術は、3次元構造のFinFET (立体構造) やナノチューブチャネルのGAA構造のCMOS作製において、メタルゲート電極材料の設計指針に大きく役立つと期待されています。

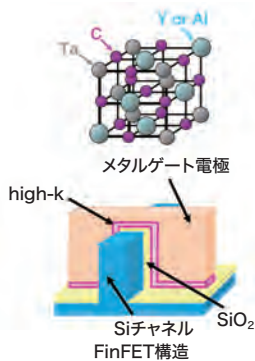


図1 メタルゲート電極/high-kのFinFET構造及びAlやY原子を添加したTaCメタルゲート電極のフラットバンド電圧の添加量に伴う負方向の変化

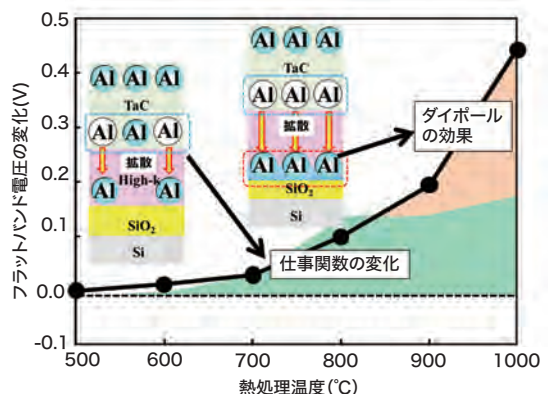
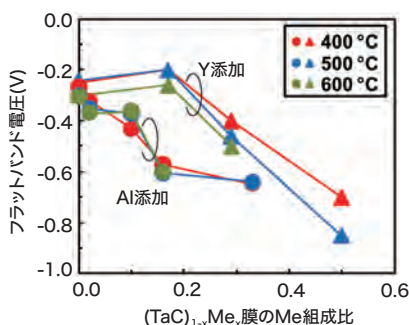


図2 TaCメタルゲート電極の仕事関数の変化及びAlOx/SiO2界面のダイポール生成に伴うフラットバンド電圧の正方向の変化

Profile

なばためとしひで 博士(工学)。東北大学大学院修士課程修了。1987年株式会社日立製作所日立研究所、主任研究員。1994年博士号取得(東京工業大学)。2003年~2009年株式会社ルネサステクノロジ。2009年より現職。2011年~芝浦工業大学客員教授。2012年~明治大学客員教授。

低加速 SEM が拓く材料観察

MANA- ナノマテリアル分野
ナノエレクトロニクス材料ユニット
半導体特性評価グループ グループリーダー
関口隆史

産業技術総合研究所
熊谷和博

100V 電顕の世界

私たちは材料の表面近傍を観察するための手段として、100Vの電子で観察できる電子顕微鏡を開発してきました。電子の侵入深さは、電子のエネルギーの約2乗分の1に従って浅くなります。Siに照射された100Vの加速電子は10nm程度しか届きません。この電子が励起した二次電子信号を検出すれば、材料の表面近傍の情報が得られるのです。

私たちが目指しているのは、例えば極表面に埋め込まれたナノ構造を、非破壊でかつ3次的に観察する手法の開発です。しかし、通常の電子顕微鏡では、観察中に表面が汚れて(contamination) 1回の観察しかできないため、装置全体を超高真空にした新しい観察装置を整備しました(表紙写真)。

図1は、入射電子のエネルギーを変えて撮影したSi₃N₄リボンの二次電子像です。100Vでは上にあったリボン(矢印)が、3kVでは下のように見えます。このように、二次電子像は不思議な世界を私たちに見せてくれます。研究の進展により、二次電子の発生過程を定量的に捉え

れば、このパラドックスも解決することがわかりました¹⁾。

図2に示すのは、Si₃N₄リボンからの二次電子発生率の入射電子エネルギー依存性で、これより、加速電圧を変えると、それぞれのリボンからの二次電子の発生割合が変化し、ある場合には下にあるリボンの信号が強調されて、あたかも上にあるように錯覚されるということがわかります。

試料から発生した電子を分光することで、さらに有益な情報を得る

当初私たちは、この極低加速電子が新しいナノの世界を切り開く鍵になると考えていましたが、研究をすすめていくうち、試料から発生した電子を分光することによって、さらに有益な情報が得られることがわかってきました。

例えば、材料表面を覆ったナノシートを像から消したり出したりすることができます²⁾、像コントラストから、半導体表面のバンドの曲りを解析することができます³⁾。

現在は、次世代半導体の要素であるhigh-k絶縁膜のリークをもたらす欠陥や、抵抗変化

RAMの動作を可視化したりすることに取り組んでいます。半導体の故障をもたらす欠陥を、それが発現する前に検出できれば、信頼性評価には画期的な進歩です。

二次電子には、加速電子が試料に入射してから受けた、多様な相互作用の情報が含まれています。二次電子の研究は、「ごみ箱の中から宝を探すようなものである。」とも言われてきました。私たちは、低加速電子とエネルギー分光検出を特徴として、この研究を一歩前進させようとしています。

1. K. Kumagai, M. Suzuki, and T. Sekiguchi, J. Appl. Phys. 111, 054316 (2012)
2. K. Kumagai, T. Sekiguchi, K. Fukuda and T. Sasaki, Appl. Phys. Express. 2, 105504 (2009)
3. K. Kumagai, and T. Sekiguchi, Phys. Stat. Solidi C 8, 1293 (2011)

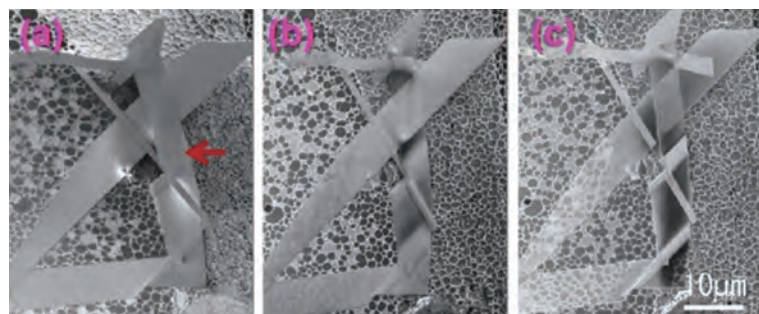


図1 重なったSi₃N₄リボンの二次電子像のパラドックス。加速電圧は、(a) 100V, (b) 3 kV, (c) 5 kV

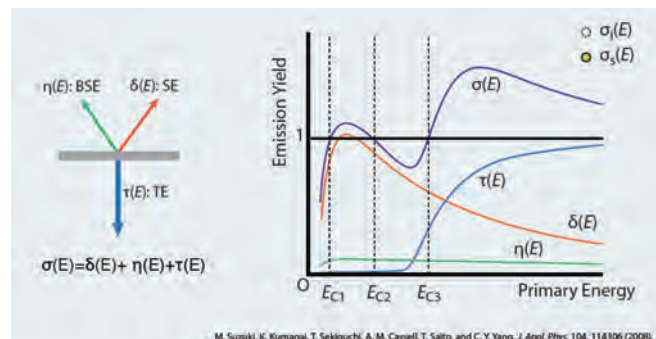


図2 Si₃N₄リボンからの二次電子発生率の入射電子エネルギー依存性。
σ: 全電子発生量, δ: 二次電子, η: 反射電子, τ: 透過電子

Profile

せきぐち たかし 理学博士。東北大学金属研究所助手、助教授、金属材料技術研究所主任研究員を経て現職。筑波大学教授を併任。専門は半導体の格子欠陥。 / くまがい かずひろ 工学博士。筑波大学数
理物質科学研究科物質材料工学専攻修了。現在は産業技術総合研究所、計測標準研究部門に在籍。

コンビナトリアル手法による価数制御型酸化物抵抗変化メモリ材料の開発

MANA- ナノマテリアル分野
ナノエレクトロニクス材料ユニット
半導体デバイス材料グループ
長田貴弘

MANA- ナノマテリアル分野
ナノエレクトロニクス材料ユニット
ユニット長、MANA 主任研究者
知京豊裕

HfO₂ をゲート材料として使った ReRAM 素子を実現

近年のビッグデータをキーワードとした多様な電子情報の共有・活用や、パーソナルレベルでのクラウドの拡大など、爆発的な情報量の増加により、高密度な情報蓄積・処理を可能にする低消費電力かつ高速に動作するメモリが求められています。

これに対して、従来の用途に応じて高速のDRAM、大容量・不揮発性のフラッシュメモリなどと使い分けるのではなく、高集積・高速動作・不揮発性・低消費電力を備えたメモリ、「ユニバーサルメモリ」の開発がすすめられています。その候補としては、抵抗変化型メモリ(ReRAM)、相変化メモリ(PCM)、磁性メモリ(MRAM)などがあり、ReRAMは金属/酸化物/金属と構造が簡単で微細化にも適していることから、注目されてきました。しかし、ReRAMの信頼性や特性ばらつきへの制御に関しては未解決の問題も山積しているのが現状です。この問題解決のためには、電極材料、酸化物材料の選択が重要なのです。

そうした状況の中、私たちのグループは、現行の高誘電率材料(high-k材料)であるHfO₂をゲート材料として使ったReRAM素子を実現しました。

さらに、電極材料の組み合わせにより、金属/酸化物界面での界面反応の変化や電界印に伴う原子・空孔の移動を明らかにし、低抵抗層の形成(フォーミング)過程と酸化物の酸素欠損に密接な関係があることを示しました¹⁾²⁾。

この結果に基づいて、ReRAMに適したOFF時の漏れ電流特性とスイッチング電圧制御方法として価数変動を有する酸化物を組み合わせ、価数を意図的に変動させて酸素欠損を補償、誘起することでスイッチング特性の制御を試みました³⁾。

ReRAM のデバイス化を目指して

この試みでは、high-k材料の候補であり、イオン半径などの物性は似ているけれども複数の価数を有し、酸化のエネルギーが異なる材料としてTa酸化物とNb酸化物を用いました。作製・評価は二元組成試料をコンビナトリアル手法^{注1)}によりおこなわれました(図1)。図2は光電子分光(XPS)測定による金属元素のマッピング測定の結果を示します。

この結果から、TaにNbが添加されることによるTa4fの低エネルギー側へのシフト(図2(a)中 矢印A)は、酸素のエネルギーシフトと強度変化の結果と併せて酸素欠損の形成を示してい

ることがわかりました。これに対して、NbにTaが添加される場合は、同様にNb3dは低エネルギー側にシフト(図2(a)中 矢印B)しますが、酸素と酸化エネルギーから価数変動による酸素欠損の補償を示唆する結果でした。

電気特性では、このXPS測定の結果に対応したリーク特性の変化とフォーミング電圧の変動が確認され、0<Ta/Nb<0.5の領域では漏れ電流が低減し、1V前後のフォーミング電圧を実現しました(図2(b))。これらの結果は、酸化物層を価数変動型の材料にすることで、抵抗変化現象のフォーミング過程の制御とリーク特性の改善が可能であることを示しています。

私たちは今回の成果を基に、ReRAMの信頼性の確保とばらつきへの抑制に向けた材料設計をおこない、デバイス化を目指し研究をすすめています。

- 1) M. Haemori, T. Nagata et al. Applied Physics Express, Vol. 2, (2009) 061401.
- 2) T. Nagata et al. Journal of Materials Research, 27, (2012) 869.
- 3) T. Nagata et al. to be published in ACS Combinatorial Science 15 (2013), 435.

注1: コンビナトリアル手法: 物理蒸着法による薄膜成長にPC制御された特殊形状マスクとターゲット交換機構を組み合わせることによって2~3元多組成薄膜を一つの試料中に作製、一括評価する新規材料高速探索手法

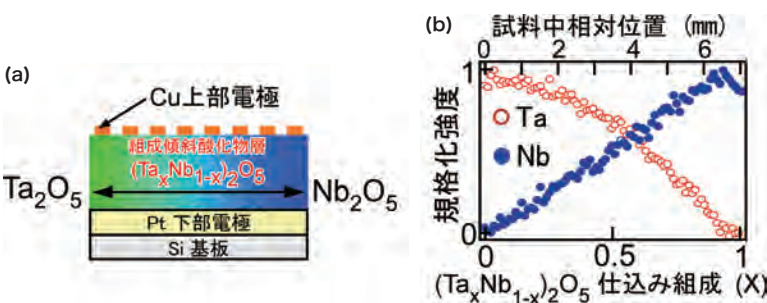


図1 コンビナトリアル手法によって作製した試料の(a)概略図と(b)蛍光X線法による組成解析の結果。一方がTa組成で他方がNb組成の組成分布の薄膜試料であることが確認された。

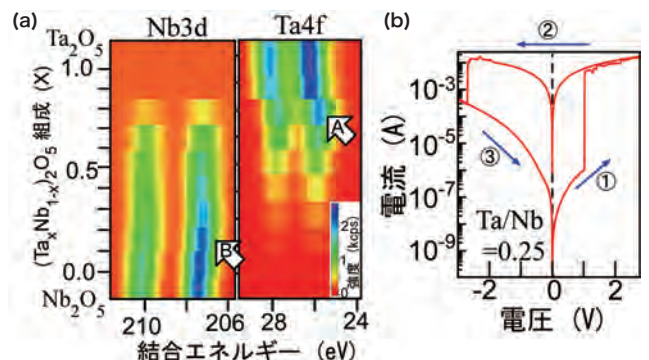


図2 (a)XPS法によるNb3dとTa4f結合スペクトルの組成マッピング。(b)(Ta_{0.25}Nb_{0.75})₂O₅組成での電圧-電流特性。①-③方向に電圧を掃印した。

Profile

ながた たかひろ 博士(工学)大阪府立大学院博士後期課程修了。2003年~特別研究員。2006年~研究員を経て現職。2008~2009年カリフォルニア大学サンタバーバラ校客員研究員。 / ちきょう とよひろ プロフィールはP.5を参照。

社会に役立たないと、物質研究ではあっても材料研究ではない

東京工業大学フロンティア研究機構
細野秀雄教授

2013年度のNIMS賞を受賞された東京工業大学フロンティア研究機構の細野秀雄教授。

受賞の研究成果としては「酸化物を主体とする固体中の電子を活かした新機能の開拓」があげられています。

もともと、細野教授はNIMSともアドバイザリーボードメンバーなどのお立場で

NIMSの研究にも多岐に亘りご助言をいただいています。

ひろく物質・材料研究はどうあるべきか、大学と独立行政法人でのそれぞれの研究のあり方などをお聞きしました。

——NIMS賞受賞おめでとうございます。当然といえば当然の受賞だとは思いますが。

細野：ありがとうございます。皆さんに選んでいただいたのですから、感謝しております。

——ところで先生のご研究はたいへん幅が広いと思いますが。

細野：いや、見かけほど広くはないですよ。端的に言えば、固体中の電子をどうやって使うかということしかやってないです。固体中の電子に電場をかけて電流を流せば半導体になるし、表面で分子と反応させれば触媒になるといったように……。たしかに、固体中の電子をどう使うかというのは簡単なことではないですが、だんだん慣れてくると、物質に応じたうまく性質が見つかって、いろいろなことを理解できるようになってきました。もう20年になりますが、なかなか奥が深い世界ですよ。

——先生はこれから何をやってみたいですか。

細野：触媒ですね。わからないことがたくさんあるし、少し変わったことをやってみたいですから。

——そうしたご研究をなさる場合に、先生は学生の重要性を常におっしゃっていますね。

細野：その通りで、大学の場合は大学マイナス学生、イコール、ゼロなんです。学生の存在がエッセンシャルで、最大のプロダクトは学生です。大学院での教育という教員が一方向的に教えるのではなく、互いに大人の関係を保つていくことが大事です。実際、我々が学生から教わることはたくさんあります。だいたい、できる学



生ほど言うことを聞かないし、先生を試したりするんです。昔は国内では威張っていて、海外に出るとおとなしい先生が結構いました。しかし、今は最先端の研究ではそんなに甘くないです。どこでも同じ姿勢でいなければならない。だから、先生と学生の関係は研究に関しては、緊張感を持った、きびしい関係が不可欠だと思っています。

——大学の研究というのは基本的にはシーズ指向だと思うんですが、先生は社会に役立つことの必要性をおっしゃっていますね。

細野：社会に役立つことを強く意識しないと、物質の研究ではあっても材料の研究ではないんですよ。次世代材料という言葉があります

が、はっきりいうと次世代材料というのはすぐには役に立たない材料のことです。若いうちはいいでしょうけど、わたしたちぐらいの年代になって次世代材料などといっているだけでは寂しいですね。何かひとつくらいはものにしないと……。実際に実用的な材料をつくって社会に貢献することが責任を果たすことだと思います。その意味で、企業との連携は大事ですね。ちょっと気になるのは、大学側は次世代材料といいすぎ、企業側は大学の研究の成果を明確な土台としていても、あたかも自分たちが創造したといいすぎ、それでは相互の信頼関係がなくなってしまう。材料の開発はそれが社会的ニーズにどれだけ合うかということが、その価値を決めるものだと思います。

——最後に、NIMSへの注文をいただけますか。

細野：大学は学生がエッセンシャルですが、NIMSは大学でもない、企業でもないオリジナルな研究がもっとも大事だと思います。そして、その成果が産業界にトランスファーできるかどうかが問われるでしょう。大学は学術のオリジナリティの確保が第一優先ですので、得られた成果を先を争って公開するのが原則です。それに対してNIMSは企業とクローズド・リレーションを持つことができる。その特質を大いにいかすべきです。**N**

ほその ひでお 工学博士。東京都立大学工学部卒業、同学大学院博士課程修了。名古屋工業大学、分子科学研究所、東京工業大学助教授を経て1999年より同大学教授（応用セラミックス研究所）。1999年～2004年JST ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」総括責任者、2002年～2007年MEXT 21世紀 COE 東京工業大学「産業化を目指したナノ材料開拓と人材育成」拠点リーダー、2004年～2010年JST ERATO-SORST「機能性酸化物プロジェクト」総括責任者。現在、FIRST プロジェクト中心研究者。

NIMS NEWS

NIMS発「使える」メールマガジン、好評配信中！ぜひ活用下さい！

1 丹羽秀樹文部科学大臣政務官がNIMSをご視察

9月4日、丹羽秀樹文部科学大臣政務官がNIMSをご視察されました。丹羽政務官はNIMS到着後、潮田資勝NIMS理事長からNIMSの概要説明を受けられ、サイアロン蛍光体などNIMSの成果物のデモンストレーションをご覧になりました。その後、高温・負荷条件下での金属の歪み変化を研究するクリープ試験をご覧になり、木村一弘材料信頼性評価ユニット長から説明を

受けられました。次いで、社会インフラ復旧・再生に向けた構造材料技術の開発について土谷浩一元素戦略センター長から、金属の研究がどのように社会インフラに直結しているのか、説明を受けられました。その後、丹羽政務官は並木地区のNanoGREEN/WPI-MANA棟に移動され、ナノシートについて佐々木高義NIMSフェローから説明を受けられました。



クリープ試験について説明を受ける丹羽政務官(右から2人目)

2 物理チャレンジ2013参加の高校生100名がNIMSを見学

8月7日、第9回全国物理コンテスト 物理チャレンジ2013に参加した高校生らが、NIMSを見学しました。特定非営利活動法人物理オリンピック日本委員会(理事長：北原和夫・東京理科大学教授)が主催する物理チャレンジは、高校生を主な対象とする全国規模のコンテストであり、翌年に開催される国際物理オリンピック(IPhO)日本代表選考も兼ねています。

物理チャレンジ2013は、第1チャレンジにより約1200名の志願者の中から100名の高校生が選抜され、8月5日から8日まで筑波大学で3泊4

日の合宿により実施された第2チャレンジでの理論問題コンテストと実験問題コンテストに挑戦しました。高校生らは、コンテストの合間を縫って8月7日にNIMSと宇宙航空研究開発機構(JAXA)を見学しました。NIMSでは原子スイッチ・ナノシート・世界最小温度計・導電性プラスチック・人エダイヤモンドの5箇所の研究施設を見学しました。また、交流会ではNIMS研究者と懇談しました。第2チャレンジで特に優秀な実力を示し、かつ翌年の国際物理オリンピックの参加資格を満たす高校2年生以下の参加者は、日本代表候補者とな

り、さらに研修等トレーニングを重ね、うち5名が日本代表として2014年夏にカザフスタンで開催される第45回国際物理オリンピックに派遣される予定です。



研究施設見学(原子スイッチ)

3 ネパール科学技術アカデミー(NAST)と包括協力協定を締結

8月1日、ネパール科学技術アカデミー(NAST)のProfessor Surendra Raj KAFLE(スレンドラ・ラジ・カフレ)総裁がNIMSを訪問され、H. E. Dr. & Mrs. Madan Kumar BHATTARAI(マダン・クマール・バットライ)在日ネパール特命全権大使ご夫妻立会いの下、NIMSとNASTの包括協力協定(姉妹機関協定)の調印式をおこないました。

ネパール科学技術アカデミーは1982年に科学技術の育成・促進を目的として設立され、現在は24名の会員と約150名の職員により構成され

ています。NAST自身が研究機関であるとともに、奨学金や研究資金の支給、国際連携活動、学術活動の評価、政府の科学技術政策への助言、研究機関設立のための財政的・技術的支援等もおこなっています。

NIMSとネパールとの交流は2010年のネパール化学学会会長(トリバン大学教授)のNIMS訪問をはじめ、現在まで6名のネパール人研究者がNIMSを訪問し人的交流を深めてきました。また、2010年と2012年にネパールで開催された

国際会議にNIMSから理事長をはじめ、数名の研究者が参加しています。本協定の締結により、学生やポストドクの派遣などの交流がよりいっそう深まるものと期待されます。



調印後の潮田理事長(左)バットライ大使夫妻(中央)、カフレ総裁(右)

開催予告 第13回 NIMS フォーラム
未来のエネルギーをつむぐ新材料・新物質ここに集結!

NIMSの成果を一挙公開するNIMSフォーラム。今年のオールセッションは、ゲスト講演者による特別講演と、NIMS研究成果の講演で見どころ満載!もちろん70枚以上の研究発表ポスターやNIMSポストドク研究者の成果ポスターなどもあわせて展示。研究トピックスミニ講演もあります。

■平成25年10月24日(木) 10:00~18:00 ※入場無料
東京国際フォーラム ホールB7 (有楽町駅)

〈特別講演〉

みずほ銀行 産業調査部 調査役 大野真紀子氏
「クリーンで経済的なエネルギーの実現」

東京大学生産技術研究所特任教授
エネルギー工学連携研究センター 副センター長 金子祥三氏
「高効率火力発電の動向と材料の重要性」



NIMS NOW vol.13 No.7 通巻140号 平成25年9月発行
独立行政法人 物質・材料研究機構



古紙配合率100%再生紙を
使用しています



植物油インキを
使用し印刷しています