

様々な条件下における CVD 法とスパッタによる
GeSbTe 薄膜構造の解析
Analysis on GeSbTe-thin film difference by
Sputtering and Chemical Vapor Deposition under various conditions.

町田 英明^a, 浜田 せいち^b, 宇納 知寛^b, 堀池 喬文^b, 大下 祥雄^c, 小椋 厚志^b
Hideaki Machida^a, Seiti Hamada^b, Tomohiro Uno, 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 Tokyo, ^bMeiji University, ^cToyota Technological Institute

次世代メモリ (PCRAM:Phase Change RAM) 用材料GeSbTeのCVD薄膜の相変化を解明するためにGe,Sb,Te-K端のXANES,EXAFS測定を行う。今回は、スパッタと様々な条件のもとで成膜したCVDにより、作製した試料のGe-K、Sb-K、及びTe-K端のXANES,EXAFS測定を行った。Ge,Sb,Te原料の供給量をそれぞれ変化させたり、成膜温度を変えた条件で作製したサンプルを用いた。スパッタとCVDが違う構造である事を示し、また同じCVD法により作製した膜でも条件によっては大きく違う構造をとる事がわかった。Teの測定に関してはノイズが大きく出てしまい、解析する事が困難だったので、今回は結果を記載しないものとする。

キーワード： 相変化メモリ、GeSbTe、CVD、PRAM

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、半選択ディスターブの問題、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において、GeSbTe膜を成膜する方法は、現在スパッタが主流であるが、より良質な膜を成膜する事が出来るCVD法による成膜方法の確立が期待されている。今回はこのスパッタとCVD法により成膜した膜を比較し、スパッタとCVD膜の差異を考察するだけでなく、同じCVD法による膜であっても、成膜条件により、GeSbTeの構造がどのように異なるのかを調べる事を目的とした。

実験：

測定試料は、スパッタ、CVD法により作製したGST膜であり表1の試料を準備した。

種類の左側にどの条件を変化させたのかを示し、右に番号を記載する。この番号が大きい方が左に記載された条件の値を大きくした事示している。

例。(Ge③=Geの供給量を変化させサンプルで、供給量が3番目に小さい。)

表 1. 測定試料

試料番号	成膜方法	種類
1	スパッタ	as depo
2	CVD	Ge①
3	CVD	Ge② (Sb③)
4	CVD	Ge③
5	CVD	Sb①
6	CVD	Sb②

試料番号	成膜方法	種類
7	CVD	Sb④
8	CVD	Te①
9	CVD	Te② (温度②)
10	CVD	Te③
11	CVD	温度①

Ge-K、Sb-K、Te-K 端の EXAFS 測定を行い、測定は He 転換全電子法によって行った。Te-K 端については、ノイズが大きく出てしまい良好なデータが得られなかったため、今回は結果を記載しないものとする。

結果および考察：

Ge-K 端の XAFS スペクトルについて

図 1 において、CVD とスパッタ膜の強度に差が見られる。CVD の中では、Ge③のサンプルを除き、ピーク強度、ピーク位置も似たような値をとった。Ge③のみピーク強度が大きく異なっている。よって、Ge③は他の CVD 膜と大きく構造が違っているのではないかと推察される。Ge③のピーク強度は CVD 膜よりスパッタ膜の強度に近い値を示した。これより、Ge③は他の CVD 膜よりも非晶質に近い構造なのではないかと推察される。

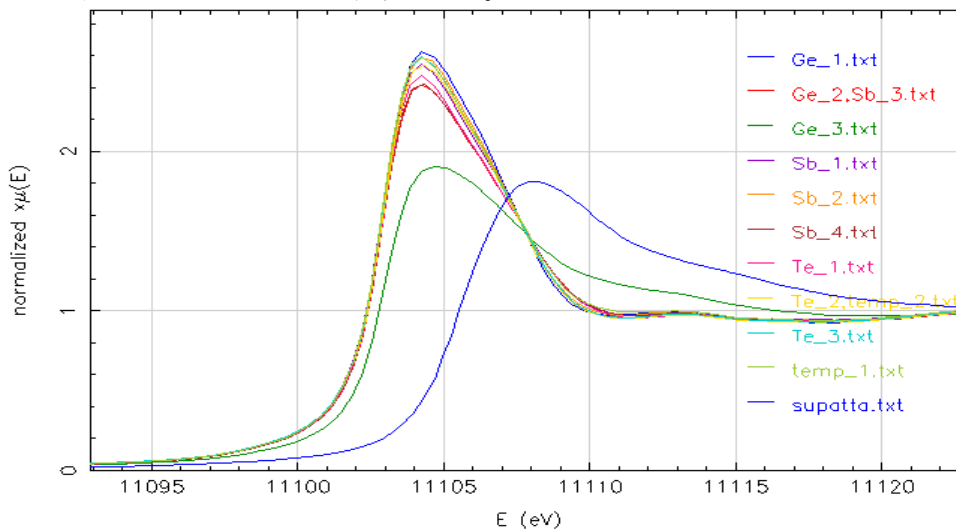


図 1. Ge-K 端の XAFS スペクトル

Ge-K 端の動径分布 R (Å) について

図 2 (a) において、Ge の 4 つのピークが見られた。距離が近いものから、Ge-O, Ge-Ge, a-Ge-Te, c-Ge-Te の 4 つのピークが見られていると思われる[1]。スパッタと CVD では、強度は大きく違うものの、原子間距離 R は比較的近い値を示した。この事より、スパッタと CVD では、構造は異なるものの、構造が全く異なるという事ではないようだ。また Ge-O 強度はスパッタの方が CVD より大きな値を示した。Ge-O ピークを除く残りの 3 ピークの強度比はスパッタ、CVD (Ge③を除く)とも似たような値をとっているため、全く違う構造というわけではなく、比較的似た構造になっていると思われる。また各結合距離はスパッタの方が短い値を示した。

図 2 (a) において、今回測定した CVD 試料の中では、Ge③のみ他の CVD サンプルと大きく違

うピーク波形を示した。他の CVD サンプルは Ge-O ピーク以外は、ほぼ同じ結合距離、強度を示した。この事よりやはり、Ge③のみ大きく構造が異なると思われる。また Ge③サンプルは主だったピークが a-Ge-Te だけであり、そのピーク強度も他の CVD サンプルより非常に大きい事より、Ge③サンプルは他の CVD サンプルより非晶質に近い構造を持っている可能性があると思われる。各種成膜条件により比較してみると、図 2 (b) において、温度が高いほど、各ピーク強度が小さくなった。これは結晶化によりピーク強度が小さくなっているのではないかとと思われる。構造が異なると思われる③を含めずに考えたとして、図 2 (c) において、Ge の供給量を増やすと、各ピーク強度が減少した。図 2 (d) において、Sb の供給量を増やすと、各ピーク強度は減少傾向にあるようだ。図 2 (e) において、Te の供給量を増やすと、a-Ge-Te ピークが増大している。

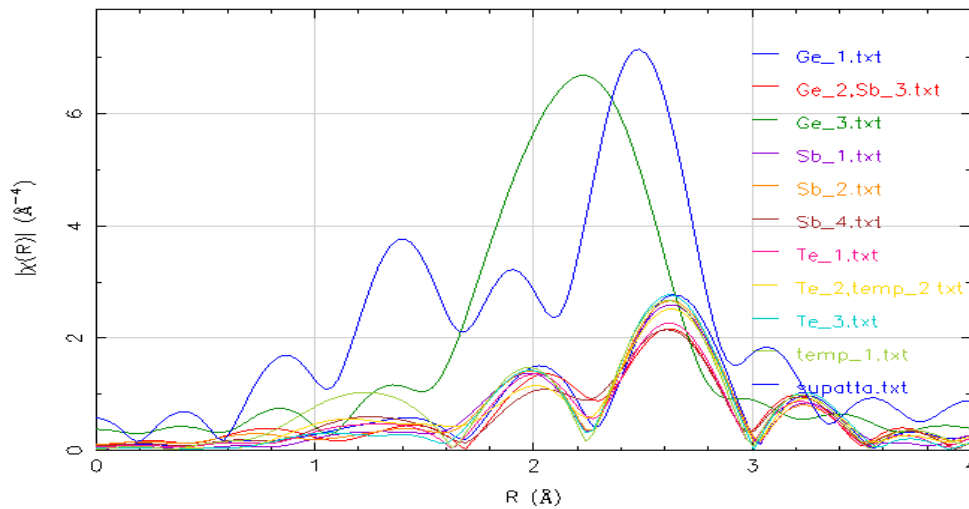


図 2 (a). Ge-K 端、動径分布 R (Å)

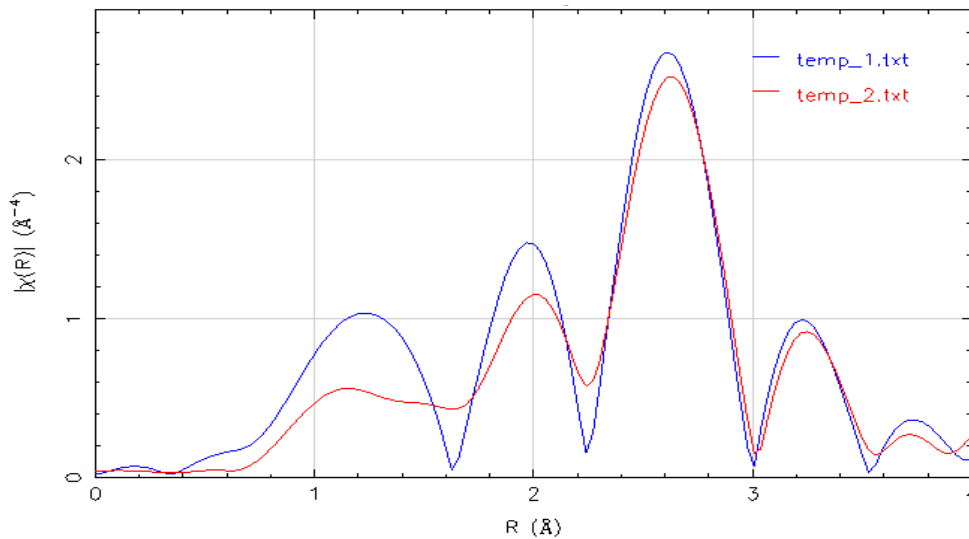


図 2 (b). Ge-K 端、動径分布 R (Å) 温度による比較

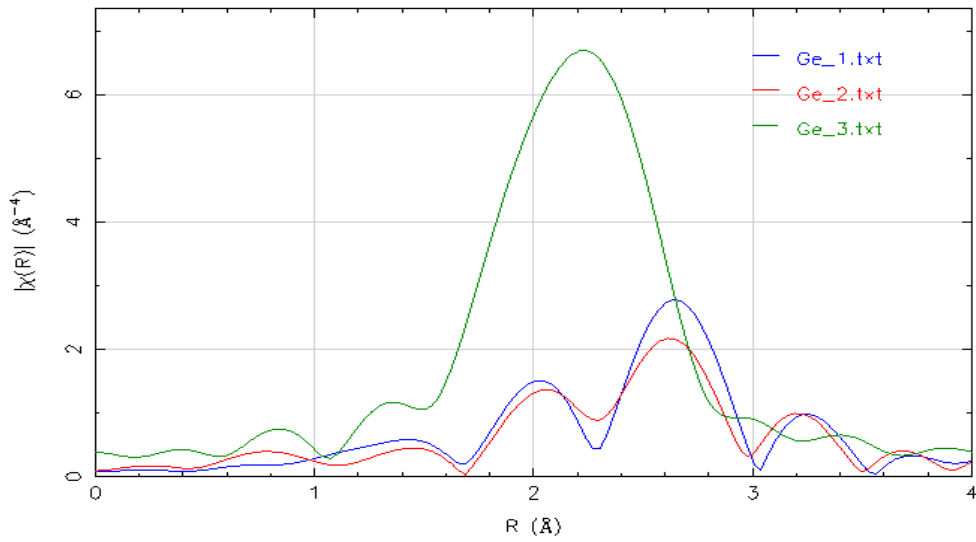


図 2 (c). Ge-K 端、動径分布 R (Å) Ge 供給量による比較

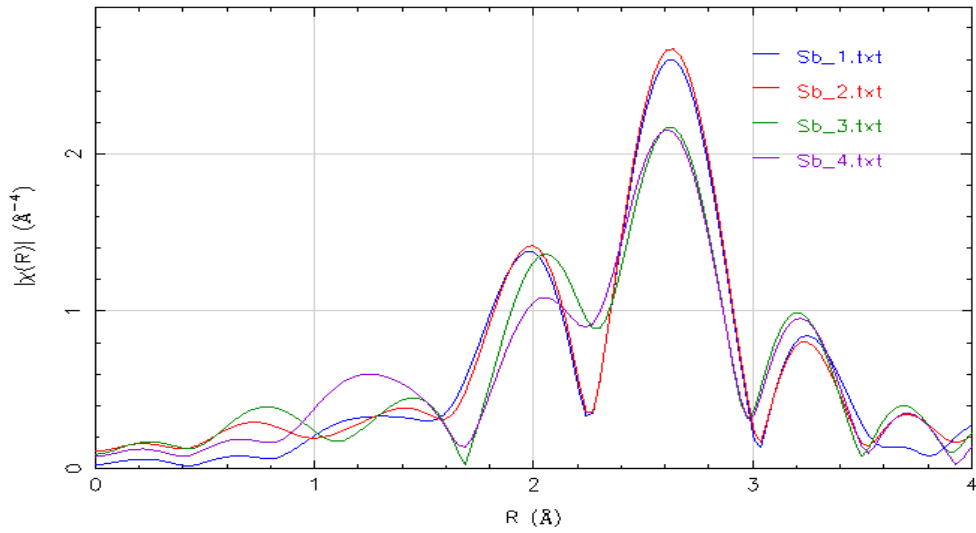


図 2 (d). Ge-K 端、動径分布 R (Å) Sb 供給量による比較

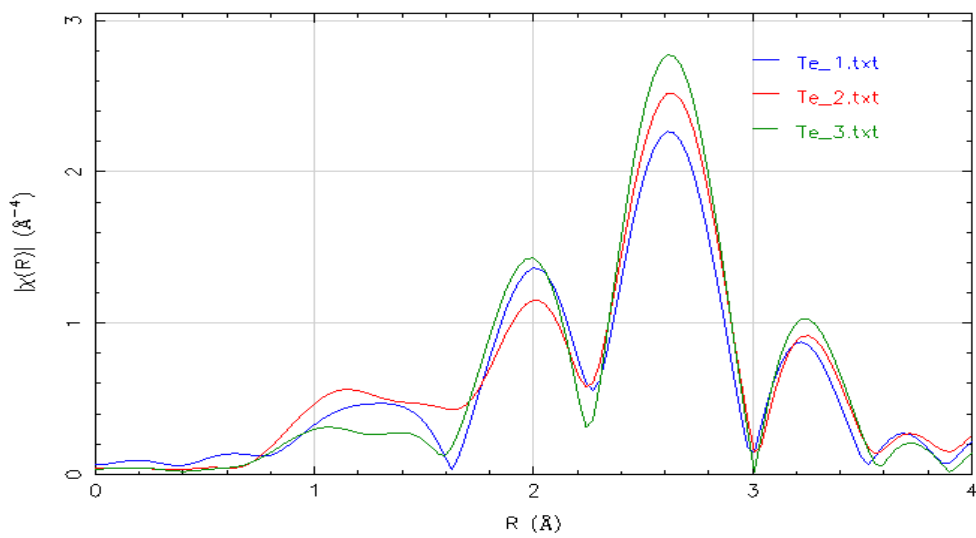


図 2 (e). Ge-K 端、動径分布 R (Å) Te 供給量による比較

Sb-K 端の XAFS スペクトルについて

図3を見ると、CVD膜よりスパッタ膜の edge jump energy が低エネルギー側にシフトしている。文献[2]より、edge jump energy が高エネルギー側にシフトする事は、膜が結晶化しているためだと思われると記述がある事より、CVD膜がスパッタ膜より結晶化している事を表していると思われる。CVD膜 どうしでは大きな違いは見られなかった。

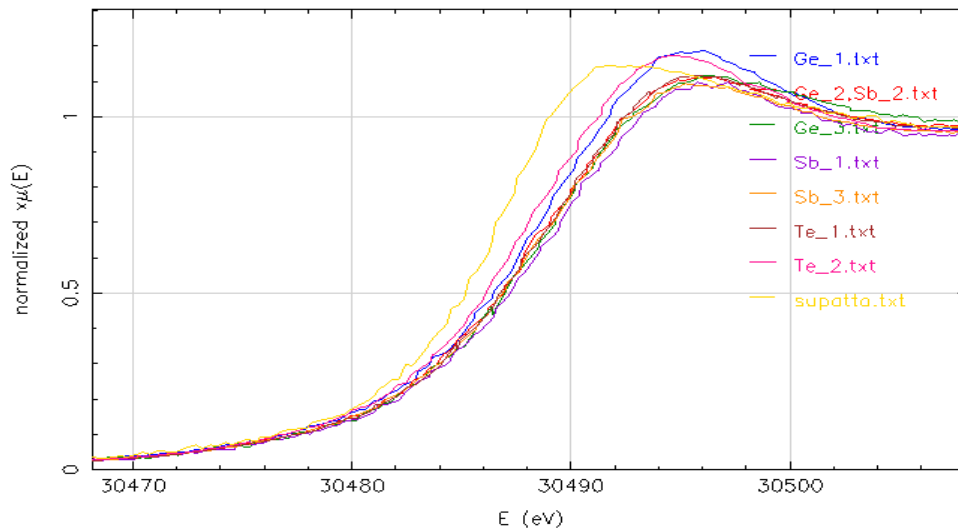


図3. Sb-K 端の XAFS スペクトル

Sb-K 端の動径分布 R (Å) について

図4 (a) において、Sb のピークは1つで、2.65 Å 付近に Sb-Te が見られていると思われる。図4 (a) において、スパッタ膜と CVD 膜に大きな差異は見られない。CVD 膜の中では、Ge③の波形が大きく他と異なっている。また Sb①のピーク強度が全体的に大きめだと思われる。

各条件による比較では、図4 (b) においては、Ge の供給量を増やしても、それといった傾向は見られないが、Ge③を除いて考えると、Ge の供給量を増やすと、Sb-Te ピークは増加している。それに対して図4 (c) において、Sb の供給量を増やすと、ピーク強度が減少している。また図4 (d) において、Te の供給量を増やすと、ピーク強度が減少傾向にある。これらの事は、ピークに Sb と Te のみが影響を与えていると考えれば妥当かも知れない。Ge を増やすという事は、相対的に Sb,Te を減少させるという事なので、Sb-Te ピークは、Sb または Te の量が増えるほど、ピーク強度が弱くなるのではないかとと思われる。

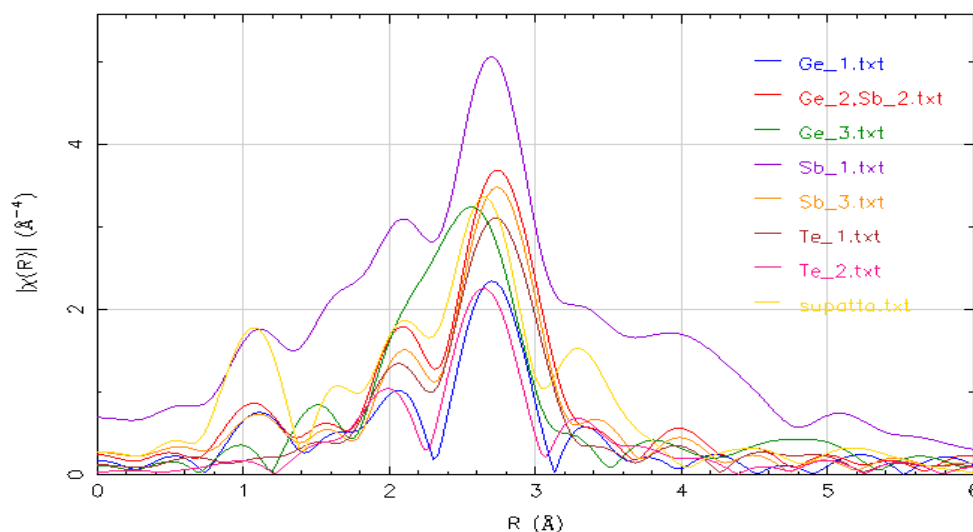


図4 (a). Sb-K 端、動径分布 R (Å)

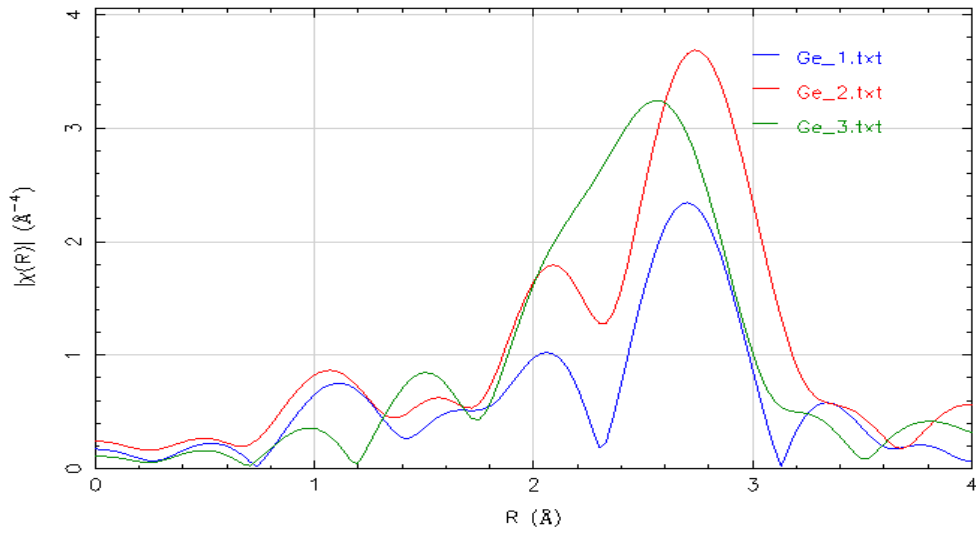


図 4 (b). Sb-K 端、動径分布 R (Å) Ge による比較

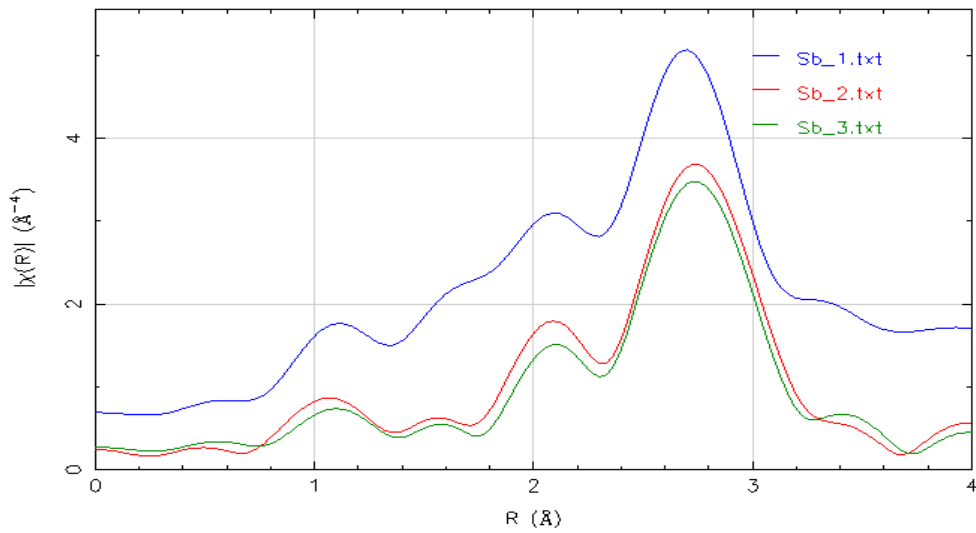


図 4 (c). Sb-K 端、動径分布 R (Å) Sb による比較

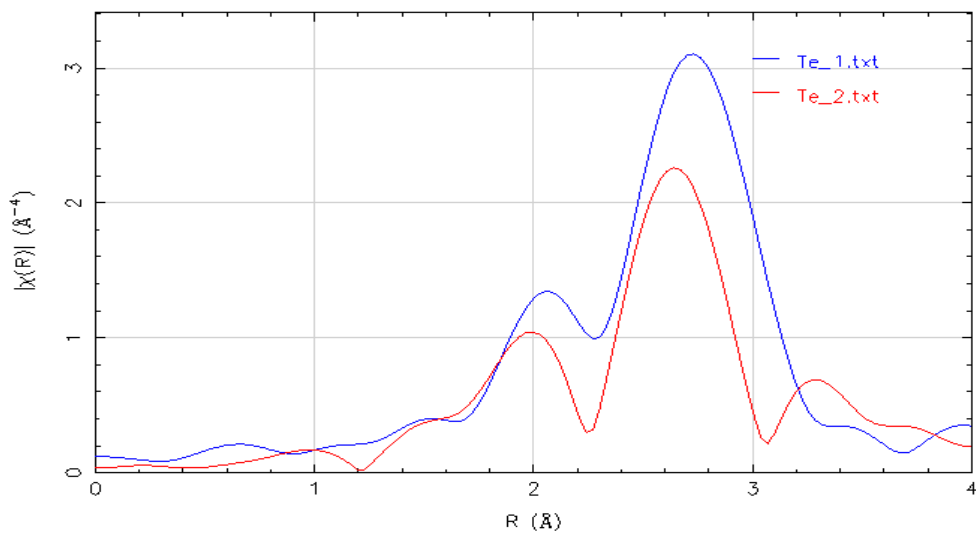


図 4 (d). Sb-K 端、動径分布 R (Å) Te による比較

まとめると、スパッタと CVD 法は構造が異なるものの、全く異なる構造をとっているわけではないという事がわかり、同じ CVD 法により作られた膜でも条件によって大きく構造が異なるものが存在するようだ。また今回は Ge^③が異なっていたように、特定の原料を多く供給する事により、構造の大きく異なる GeSbTe 膜を作る事が出来ると思われる。

今後の課題：

CVD 膜の中にも大きく構造が違う膜が発見されたが、どのような条件の時に大きく構造が異なるかについて、さらに詳細に調べる必要がある。また、スパッタと CVD 膜の構造の違いについて、fitting 等を用いてより詳細に調べて行きたい。

参考文献：

- [1] A. Kolobov, R. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, and T. Uruga, Nat. Mater. 3, 703 2004.
- [2] Youngkuk Kim, M. H. Jang, K. Jeong, M.-H. Cho, K. H. Do, D.-H. Ko, H. C. Sohn, and Min Gyu Kim Appl. Phys. Lett. 92, 061910 2008.